

# **Maßnahmen zur Erhöhung der Lichtehtheit eines mit sublimierbaren Druckfarben bedruckten Polyestersubstrates**

Vom Fachbereich Maschinenbau  
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

**Imadeddine Afara M.Sc.**

aus Darmstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Edgar Dörsam
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Tag der Einreichung:	05.03.2012
----------------------	------------

Tag der mündlichen Prüfung:	22.05.2012
-----------------------------	------------

Darmstadt 2012

D 17



---

## Kurzfassung

Die in der Automobilbranche angewendeten technischen Textilien sollen neben ihren technischen Eigenschaften auch ästhetische und dekorative Eigenschaften aufweisen. Mit Hilfe des Thermo-Sublimationstransferdrucks kann ein Polyestersubstrat farbig bedruckt werden und so ästhetische und dekorative Eigenschaften erreichen. Die bei diesem Druckverfahren angewendeten Druckfarben weisen jedoch eine schwache Lichtechtheit auf, die Farbe des bedruckten Polyestersubstrates ändert sich mit der Zeit.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Maßnahmen und Verfahren zur Erhöhung der Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates zu entwickeln. Diese sollen gleichzeitig die anderen Gebrauchsechtheiten wie z.B. Reib- und Waschechtheit, die Farbgebung der Druckfarben sowie die technischen Eigenschaften des Polyestersubstrates nicht beeinträchtigen. Die Druckfarben werden mit Inkjet- oder Tiefdruck auf dem Polyestersubstrat aufgetragen.

Es wurde festgestellt, dass die Erhöhung der Konzentration des Farbmittels in Tief- und Inkjet-Druckfarben, die Erhöhung der Transfertemperatur sowie die Verlängerung der Transferzeit zur Erhöhung der Lichtechtheit führen. Die Farbformulierung (Verschnitt und Größe der Farbpigmente) beeinflusst den Farbtransfer und die Lichtechtheit. Natur und Zusammensetzung des Transferpapiers beeinflussen nicht nur die Farbaufnahme, sondern auch den Wärmetransport im Transferprozess. Flächengewicht des Transferpapiers, Druckverfahren und die Zusammensetzung der Druckfarben können den Wärmetransport und somit die Lichtechtheit des bedruckten Polyestersubstrates beeinflussen.

In dieser Arbeit wird eine spezielle Additivmischung eingesetzt. Die Additive können in einer nassen oder trockenen Vor- oder Nachbehandlung, als Beimischung in die Druckfarbe oder aber in einem Vor- oder Nachdruckprozess eingesetzt werden. Die Erhöhung der Lichtechtheit ist von der Druckfarbe CMYK selbst, der Konzentration der Additive, dem Einsatzverfahren und ihren Parametern abhängig.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit festgestellt, dass die Einstellung der Druckparameter die aufgetragene Farbmenge ändert. Je höher die Tintenbeschränkung ist und je größer die Tröpfchen eingestellt sind, umso höher wird die Lichtechtheit.

Die Erhöhung der Transfertemperatur oder Verlängerung der Transferzeit erhöht nicht nur die Lichtechtheit, sondern führt zur Änderung des Farbeindrucks. Das Farbgamut eines Farbsortiments nimmt zu und verschiebt sich im Farbraum. Dies bedeutet, dass bei Erhöhung der Transfertemperatur oder Verlängerung der Transferzeit Farben zu Stande kommen, die bei anderen Parametern nicht darstellbar sind.

Die entwickelten Maßnahmen und Verfahren werden in der Praxis untersucht und umgesetzt.

Im Rahmen der Forschungen zu dieser Arbeit ist es gelungen, die Lichtechtheit von bedrucktem Polyestersubstrat um bis zu 60% zu erhöhen ohne die technischen Eigenschaften oder andere Gebrauchsechtheiten zu beeinträchtigen. Anforderungen der Automobilindustrie werden erfüllt, das Druckverfahren Thermo-Sublimations-transferdruck kann eingesetzt werden.



---

## Summary

Technical textiles used in the automotive industry have to exhibit aesthetic and decorative characteristics in addition to their technical properties. Thermal sublimation transfer printing allows the application of such characteristics to polyester substrate. Unfortunately, sublimable colorants used by this printing method are suffering from light fastness. The color of printed polyester substrate fades due to light exposure.

The aim of the present work is to development methods and procedures to improve the light fastness of sublimable colorants printed on polyester substrate. These haven't to affect the technical properties, color specifications or other fastness properties such as abrasion and wash fastness. In this work, gravure or inkjet printing is used to print the polyester substrate.

It is found that increasing the pigment concentration within the gravure and inkjet inks, increasing the transfer temperature or time leads to improved light fastness. The ink formulation (thickener and size of the pigment) influences the colorant transfer and the light fastness. The nature and composition of transfer paper affect not only the properties of ink absorption but also the heat transfer in the process. Surface weight of transfer paper, printing method and ink formulation may affect the heat transfer and the light fastness of printed polyester substrates.

In the present work, a special mixture of additives is used to improve the light fastness. The additives can be used in post- or pre-treatment, they can be mixed in the ink or applied in pre- or reprint process on the transfer paper. The improvement in light fastness depends on the ink (CMYK), the concentration of additives, the method of application and its parameters.

It was also observed in the present work that the Printing parameter affect the amount of printed ink. The higher the ink limit and the larger the droplets, the higher is the light fastness.

Increasing the transfer temperature or transfer time affects not only the light fastness but causes changes in the resulting color. Increasing the transfer temperature or transfer time increases the color gamut and causes a shift of the gamut in color space.

The developed methods and procedures are implemented and tested in practice.

The preset work improves the light fastness of printed polyester substrate by 60 % without damaging the technical or other fastness properties. The new methods allow the thermal sublimation transfer printing to meet the requirements of the automotive industry.



**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Ausgangssituation .....</b>	<b>3</b>
2.1	Thermo-Sublimationstransferdruck .....	3
2.1.1	Theoretische Grundlagen .....	3
2.1.2	Charakterisierung des Sublimationsfarbmittels .....	5
2.1.3	Druckverfahren für sublimierbare Druckfarben .....	10
2.1.4	Transferpapier .....	17
2.1.5	Textilien für Thermo-Sublimationstransferdruck .....	19
2.2	Lichtechtheit der bedruckten Textilien .....	22
2.2.1	Grundlagen .....	22
2.2.2	Definition und Messverfahren .....	25
2.2.3	Belichtung unter natürlichen Bedingungen .....	28
2.2.4	Beschleunigung der Belichtung unter natürlichen Bedingungen .....	31
2.2.5	Belichtung unter künstlichen Bedingungen .....	32
2.2.6	Korrelation zwischen Untersuchungen im Freien und im Labor .....	41
2.2.7	Spezielle Textilien für Automobile .....	43
2.3	Bewertung des Farbunterschieds .....	46
2.3.1	Densitometrische Messung .....	46
2.3.2	Farbmetrische Messung .....	48
2.3.3	Farbmetrik .....	49
2.3.4	Farbtoleranz .....	52
<b>3</b>	<b>Stand der Technik und Wissenschaft .....</b>	<b>54</b>
3.1	Chemische Modifizierung der Farbmoleküle .....	54
3.2	Anwendung von Lichtschutzmitteln .....	58
3.2.1	Ultraviolett-Absorber (UV-Absorber) .....	58
3.2.2	Radikalfänger .....	59
3.2.3	Anwendung von Polymerfarbmitteln .....	61
3.3	Zusammenfassende Betrachtung .....	62
<b>4</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen .....</b>	<b>64</b>
4.1	Vorgehensweise .....	64
4.2	Versuchsaufbau .....	64
4.2.1	Tiefdruck .....	64
4.2.2	Inkjet-Druck .....	67
4.2.3	Transferpresse .....	69
4.2.4	Belichtung der Proben .....	69
4.2.5	Farbmessung .....	69
4.3	Druck- und Transferdruckparameter .....	71

---

4.3.1	Änderung der technischen Eigenschaften.....	72
4.3.2	Einfluss des Verschnittes.....	75
4.3.3	Transfertemperatur, Transferzeit und Farbkonzentration .....	76
4.3.4	Einfluss der Größe der Farbpigmente.....	87
4.4	Transferpapier .....	89
4.4.1	Prüfstand.....	89
4.4.2	Wärmetransport .....	90
4.4.3	Farbtransfer und Lichtechtheit .....	94
4.5	Anwendung von Additiven.....	97
4.5.1	Nasse Vor- und Nachbehandlung .....	97
4.5.2	Trockene Vor- und Nachbehandlung.....	101
4.5.3	Kombination von Farbe und Additiven.....	104
4.6	Inkjet-Druck.....	107
4.6.1	Farbgamut.....	107
4.6.2	Druckparameter .....	111
<b>5</b>	<b>Technologietransfer in die Praxis.....</b>	<b>116</b>
<b>6</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse.....</b>	<b>121</b>
6.1	Testlayout .....	121
6.2	Druckfarbe und Umdruckparameter .....	122
6.3	Vorbereitung der Proben .....	124
6.4	Messblende des Spektralfotometers .....	126
6.5	Messverfahren .....	129
6.6	Transferpapier verschiedener Hersteller .....	130
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>133</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>137</b>

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Kurzzeichen	Einheit	Erläuterung
AVG	-	Mittelwert
b	-	Konstante
B.S <sub>300-400nm</sub>	-	Bestrahlungsstärke im Wellenlängenbereich 300-400nm
BPT	°C	Schwarztafeltemperatur
BST	°C	Schwarzstandardtemperatur
bzw.		beziehungsweise
C	-	Cyan
$\Delta C$	-	Chroma-Abstand
$\Delta \hat{C}$	-	Chroma-Abstand auf $a^*b^*$ -Ebene
3C	-	Mischfarbe (Mischung aus CMYK)
$C_{ab}^*$	-	Chroma einer Farbe in $La^*b^*$ -Farbraum
C.I.	-	Color Index
$C_a$	mol/l	Ausgangskonzentration
CF	-	Kohlenstofffasern
CHT	-	Kammertemperatur
CIE	-	International Commission on Illumination
CM	-	Mischfarbe (Cyan: Magenta)
CMC	-	Color Measurement Committee of english Dyers and Colorists
CO	-	Baumwolle
CTA	-	Triazetat
CV	-	Viskose
CY	-	Mischfarbe (Cyan: Gelb)
D	-	Farbdichte
$D^*$	m <sup>2</sup> /s	Diffusionskoeffizient
D <sub>50</sub> , D <sub>65</sub>	-	Normlichtarten
D <sub>50</sub> , D <sub>65</sub> , A, C,		

---

di	-	Diffuse Bestrahlung
DSC	-	Dynamische Differenz Kalorimetrie
dx	µm	Diffusionstiefe
E	W/m <sup>2</sup>	Bestrahlungsstärke
ΔE	-	Farbabstand
etc.		Etcetra
F	m <sup>2</sup>	Fläche
F <sub>10</sub> , F <sub>11</sub> , F <sub>12</sub>		
F <sub>2</sub> , F <sub>6</sub> , F <sub>7</sub> , F <sub>8</sub> ,		Normlichtarten
GS <sub>c</sub>	-	Graumaßstabzahl
h	-	Stunde
H	J/m <sup>2</sup> .s	Bestrahlungsdosis
ΔH	-	Abstand des Farbtonwinkels
H <sub>ab</sub>	-	Farbtonwinkel einer Farbe in La*b*-Farbraum
HALS	-	Hindered Amin Light Stabilizer
I, I <sub>0</sub>	-	Lichtintensität
IGT-G1-5	-	Labor-Tiefdruckmaschine
IR-Strahlen	-	Infrarot-Strahlen
K	-	NormalizationsFaktor
K	-	Schwarz
L*, a*, b*	-	Farbkoordinaten im Lab-Farbraum
ΔL*	-	Abstand der Relativen Helligkeit
l, c	-	Gewichtsfaktoren der Helligkeit und der Chroma
m <sub>a</sub>	gr	Menge der diffundierten Druckfarbe
M	-	Magenta
min	-	Minute
MAV/SAV	-	Messbereich
MT	-	Metallfasern
MY	-	Mischfarbe (Magenta: Gelb)

---

n	-	Anzahl der Versuche
P	kN/m <sup>2</sup>	Druck
PA6	-	Polyamid 6
PA66	-	Polyamid 66
PAN	-	Polyacrylnitril
PE	-	Polyethylen
PET	-	Polyethylenterephthalat
pl		Picoliter
PP	-	Polypropylen
Q	J/s	Strahlungsenergie
r.m.m	gr/mol	relative molare Masse
r <sub>p</sub>	-	Pearson Koeffizient
R <sub>g</sub>	J/mol.K	Gaskonstante
Ŕ	-	Reflexion
s	-	Sekunde
S <sub>l</sub> , S <sub>c</sub> , S <sub>h</sub>	-	Parametrische Faktoren
SUNTEST XLS+		Belichtungsgerät
ß	-	Remission
T	°C	Temperatur
T	s	Zeit
usw.		und so weiter
UV	-	Ultraviolett-Strahlung
UVA/ UV-Absorber		Ultraviolettabsorber
Ver	-	Verschnitt
VIS	-	Sichtbare Strahlung
WO	-	Wolle
WPT	°C	Weißtafeltemperatur
WST	°C	Weißstandardtemperatur
x	m	Dicke

$X, Y, Z$	-	CIE-Normfarbwerte
$x, y, z$	-	Normfarbwertanteile
$X_n, Y_n, Z_n$	-	Koordinaten des Weißreferenzpunktes
$\bar{x}_\lambda, \bar{y}_\lambda, \bar{z}_\lambda$	-	CIE-Standardbeobachterfunktionen
$\lambda$	nm	Wellenlänge
$\mu\text{m}$	-	Mikrometer
$\varnothing$	mm	Durchmesser
$Y$	-	Gelb
$\Phi$	W	Strahlungsleistung



# 1 Einleitung

Mit dem Fahrrad zur Bank, mit dem Bus zur Arbeit, Freunde besuchen mit dem Zug, zum Einkaufen mit dem Auto?

Viele Deutschen geben einen beträchtlichen Anteil ihres Haushaltsbudgets aus, um mobil zu sein. Automobile ermöglichen Freiheit und Beweglichkeit und vereinfachen den Alltag der Menschen. Im Jahr 2011 wurden in Deutschland laut dem Kraftfahrt-Bundesamt *KBA* rund 3,17 Millionen PKW neu zugelassen [70]. Die Automobilindustrie macht in jedem industriellen Land einen großen Sektor der Wirtschaft aus. In Deutschland erwirtschaftet dieser Sektor laut dem Verband der Automobilindustrie *VDA* jährlich über 260 Milliarden Euro Umsatz. Im Jahr 2011 exportierte Deutschland mehr als 4,5 Millionen PKW [71].

Bei der Herstellung von technischen Textilien liegt das Hauptaugenmerk auf ihren technischen Eigenschaften. Sie werden nicht nur im Automobilsektor sondern auch in Raumfahrt, Medizin- und Bautechnik sowie zur Herstellung von Sicherheitsbekleidung angewendet und unterscheiden sich von den üblichen Textilien (Kleider und Heimtextilien) insofern, dass ihre ästhetischen und dekorativen Eigenschaften bei der Produktion nur eine sekundäre Rolle spielen [18], [67], [68].

Die heute üblicherweise in der Automobilindustrie eingesetzten technischen Textilien müssen über hohe Anforderungen wie Lichtechtheit, Dehnung, Bruchkraft, Feuerfestigkeit etc. verfügen und sollen schmutzabweisend und schweißfest sein. Da es bei technischen Textilien „um Leben und Tod geht“, werden die Testverfahren und die Toleranzen durch entsprechende Normen festgelegt.

Die Lichtechtheit beschreibt die Fähigkeit eines Farbmittels, ihre Originalfarbe trotz permanenter Belichtung mit Tages- oder künstlichem Licht beizubehalten. Die Beurteilung der Lichtechtheit des Farbmittels allein reicht nicht aus, da es sich um ein komplexes System handelt, welches von vielen Parametern abhängig ist. Die Beurteilung erfolgt daher anhand eines gefärbten oder bedruckten Substrates.

Im Automobil verlangen Kunde und Hersteller neben den technischen auch die ästhetischen und dekorativen Eigenschaften der angewendeten Textilien. Dies betrifft z.B. Sitzbezüge, Anschnallgurte, sowie Dach- und Türbekleidung. Üblicherweise werden diese Textilien aus gefärbtem echten oder künstlichen Leder oder aber aus gefärbtem Polyestergewebe hergestellt. Das Bedrucken von einem weißen technischen Gewebe per Thermo-Sublimationstransferdruck war zu Arbeitsbeginn nicht möglich, da die aufgedruckten Farben zu schnell verblassen (fehlende Lichtechtheit). Bereits bekannte Methoden zur Verbesserung der Lichtechtheit von Textilien sind nicht anwendbar, da unter keinen Umständen die technischen Eigenschaften des Gewebes beeinträchtigt werden dürfen.

In dieser Arbeit werden Maßnahmen und Verfahren zur Erhöhung der Lichtecktheit eines mit sublimierbaren Druckfarben bedruckten technischen Polyestersubstrates erstellt, die die technischen Eigenschaften nicht beeinträchtigen und das Produkt dennoch bezahlbar machen.

## 2 Ausgangssituation

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen des Thermo-Sublimationstransferdrucks erläutert. Es folgen eine Definition und eine allgemeine Einführung zur Evolution der Lichteinheit eines bedruckten Polyestersubstrates. Im Anschluss werden der wissenschaftliche Standpunkt zum Forschungsfeld „Erhöhung der Lichteinheit“ und die Ziele und Vorgehensweisen dieser Arbeit dargestellt.

### 2.1 Thermo-Sublimationstransferdruck

#### 2.1.1 Theoretische Grundlagen

Die Geschichte des kommerziellen Thermo-Sublimationstransferdrucks kann bis 1929/30 zurückverfolgt werden. Die Forscher von British Celanese Ltd. entdeckten damals, dass ein Substrat auf Basis von Zelluloseacetat gefärbt wird, wenn es in Kontakt mit Farbstoffpulver geheizt wird. Sie haben Papier in die wässrige Dispersion eines Farbstoffs imprägniert, trocknen lassen und in Kontakt mit dem Zelluloseacetatsubstrat erhitzt. Das Zelluloseacetatsubstrat wurde stark gefärbt [2].

Das Druckverfahren besteht aus zwei Stufen. Zuerst werden die Druckfarben auf einem Nicht-Polyestersubstrat (meistens Transferpapier) gedruckt (Abbildung 1, Block-1). Danach sublimieren die Druckfarben unter den Transferbedingungen (Transfertemperatur 200-230 °C und Transferzeit 20-40 s) vom Transferpapier zu der Luftlücke zwischen dem Transferpapier und dem Polyestersubstrat (Abbildung 1, Block-2).

Gleichzeitig verändert sich die Struktur des Polyestermaterials. Die Lücken zwischen den Polymerketten werden größer und die Farbmoleküle können von der Gasphase in das Polyestermaterial diffundieren. Sinkt die Temperatur, werden diese Lücken wieder kleiner und die Farbmoleküle werden vom Polyestermaterial gehalten. Dieses Druckverfahren gibt den bedruckten Substraten gute Gebrauchseigenschaften (z. B: Reibechtheit, Waschechtheit,...).

Steigt die Transfertemperatur oder die Transferzeit wird länger, diffundieren die Farbmoleküle tiefer im Polyestermaterial. Dadurch werden die Gebrauchseigenschaften weiter verbessert [1].

Die Sublimation beschreibt den Phasenübergang vom festen in den gasförmigen Zustand. Unter den Bedingungen der Sublimation existiert kein flüssiger Zustand (Abbildung 2). Im festen Zustand schwingen die Moleküle um ihren räumlichen Ort, unter den Bedingungen der Sublimation wird der Schwingungszustand so hoch, dass die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen überwunden und der Feststoff in Dampf umgewandelt wird [3], [4], [5].

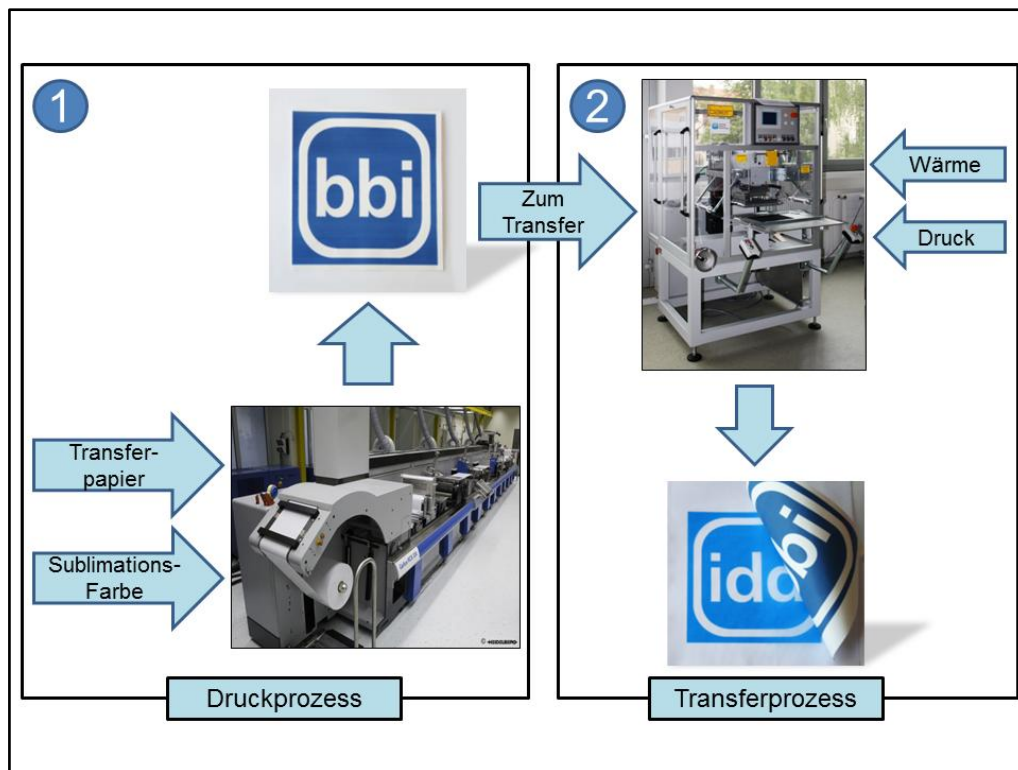


Abbildung 1: Prinzip des Thermo-Sublimationstransferdrucks, (1): Bedrucken des Transferpapiers mit Druckfarben, (2): Farbtransfer vom Transferpapier auf das Polyestersubstrat

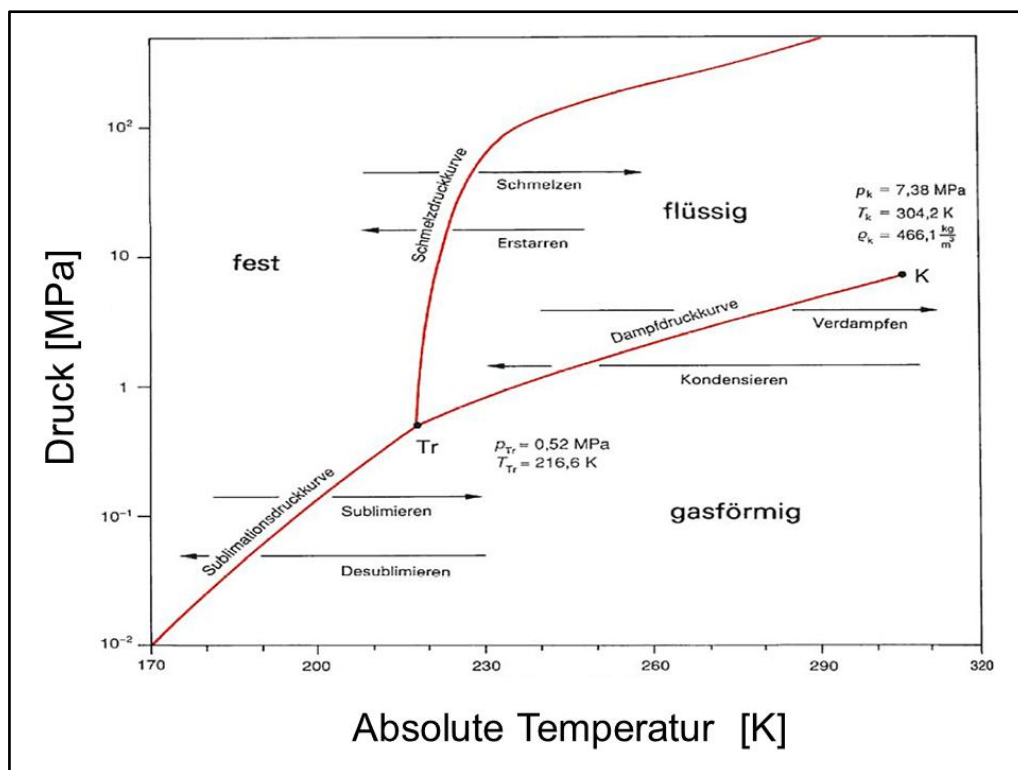


Abbildung 2: Das Druck-Temperatur-Diagramm von Kohlendioxid stellt die Änderungen der Materialeigenschaften mit dem Druck und der Temperatur dar [5].

Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Dampfdruck des Feststoffs, sodass dieser beim Sublimationspunkt gleich groß ist wie der Umgebungsdruck. Die Sublimationspunkte bilden bei verschiedenen Parametern (Druck, Temperatur) eine Gleichgewichtslinie. An dieser Linie ist die Anzahl der sublimierten Moleküle so groß wie die Anzahl der resublimierten Moleküle. Die Abbildung 2 zeigt, dass es möglich ist, den Sublimationspunkt durch Herabsetzen des Umgebungsdrucks schneller zu erreichen [3], [5].

Manche Dispersionsfarbstoffe besitzen eine einfache Struktur mit wenigen Substituenten, deshalb weisen sie einen relativ hohen Dampfdruck aus. Solche Farbmittel können unter Atmosphärendruck und Temperatur (190-230 °C) im Bereich des Thermo-Sublimationstransferdrucks angewendet werden.

Die Auswahl der Transferbedingungen (Temperatur und Zeit) des Thermo-Sublimationstransferdrucks ist von den thermischen Eigenschaften des Polyester-materials und des Farbmittels abhängig.

### 2.1.2 Charakterisierung des Sublimationsfarbmittels

Farbmittel sind Komponenten, die einem Substrat durch irgend einen Prozess wie Färbung, Drucken, Beschichtung, etc. Farbe verleihen. Viele Farbmittel waren bis zur Geburt der synthetischen Farbmittel Ende des 18. – Anfang des 19. Jahrhunderts natürlichen Ursprungs. Ein Farbmolekül besteht aus einer Farbträger-Gruppe (Chromophor) wie die Azogruppe ( $-N=N-$ ), die in Verbindung mit einem konjugierten System von Double-Bindungen ein sogenanntes Chromogen (Farbgrundkörper) bildet. Dies sorgt für die Farbigkeit der Moleküle. Wenn ein solches System mit einer elektronengebenden Gruppe (Auxochrome) wie ( $-NH_2$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-CH_3$  etc.) oder elektronen-ziehenden Gruppe (Antiauxochrome) wie ( $-CO_2H$ ,  $-NO_2$ ,  $-OH$  etc.) verbunden wird, wird die Absorption des Farbmoleküls im langwelligen oder kurzwelligen Bereich verschoben (Abbildung 3) [46], [47], [48].

Sublimationsfarbmittel sollen unter den Transferbedingungen sublimierbar sein. Das bedeutet, dass die Farbmoleküle eine kleine relative molare Masse (r.m.m nicht größer als 350 g/mol) und wenige ionische Substituenten besitzen sollen. Kleine Farbmoleküle diffundieren einfacher und schneller durch die Bindemittel der Druckfarbe des Transferpapiers und können tiefer in das Polyestermaterial eindringen. Die zunehmende Zahl der ionischen Substituenten hemmt die Flüchtigkeit der einzelnen Farbmoleküle von Farbpartikeln und verhindert die Diffusion durch die Bindemittel der Farbe sowie die Diffusion in das Polyestermaterial (Abbildung 4). Die chemische Struktur des Farbmoleküls soll die Sublimation der Farbe begünstigen und die Gebrauchsechtheiten verbessern, ohne die Wärmestabilität der Farbe zu reduzieren [2].

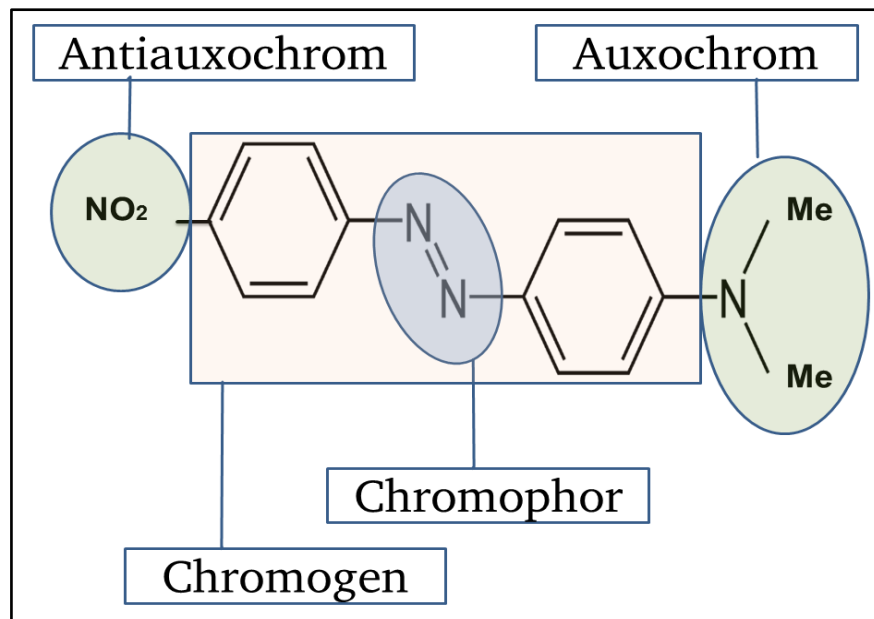


Abbildung 3: Chemischer Aufbau eines organischen Farbmoleküls [46]

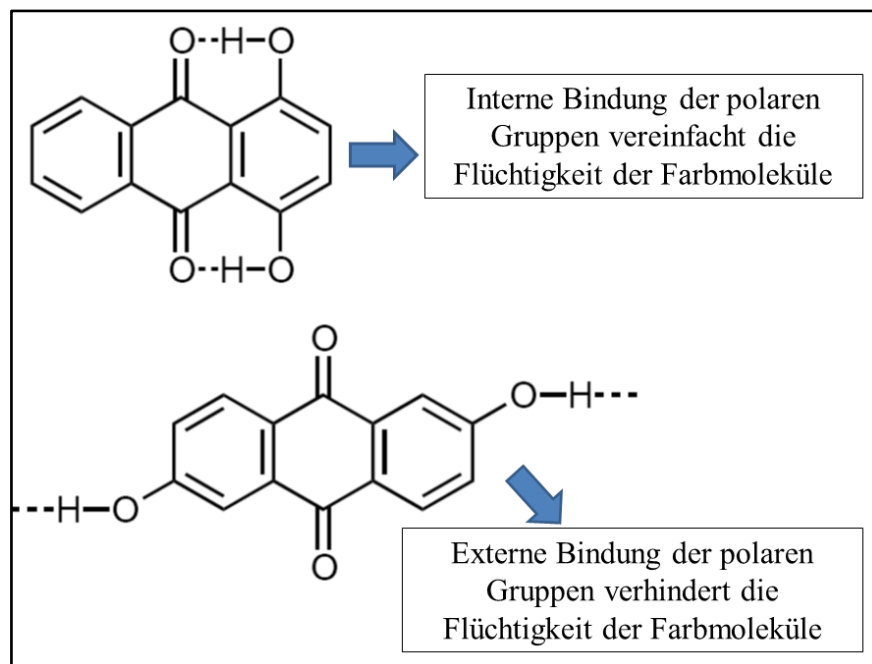


Abbildung 4: Einfluss der polaren Gruppen auf die Sublimation der Farbmoleküle; Oben: Interne Bildung der Wasserstoffbrücken, Unten: Externe Bildung der Wasserstoffbrücken [2]

Die kommerziell angewendeten Sublimationsfarbstoffe sind Dispersionsfarbstoffe auf Basis von Monoazo- oder Anthraquinon-Chromophorgruppen (Abbildung 5).

Zum Farbdruk werden üblicherweise die Druckfarben Cyan(C), Magenta(M), Gelb(Y) und Schwarz(K), kurz CMYK, verwendet. Da die Anzahl der Sublimationsfarbstoffe sehr gering ist, ist es nicht so einfach, die richtigen Druckfarben (CMYK) zu formulieren. Kommerziell werden folgende Farbstoffe angewendet, um den passenden Farbton und die gewünschten Gebrauchseigenschaften zu erreichen:

**Gelb (Yellow):** Diese Farbe ist in Bezug auf den Farbton und die Gebrauchseigenschaften einfach herzustellen. Die meist angewendeten Farbmittel sind auf Methin- und Pyridin-Basis (Abbildung 6) [6], [7]. Diese führen zur Bildung brillanter, satter Farben auf dem Bedruckstoff. Die Lichtechtheit ist aber sehr gering.

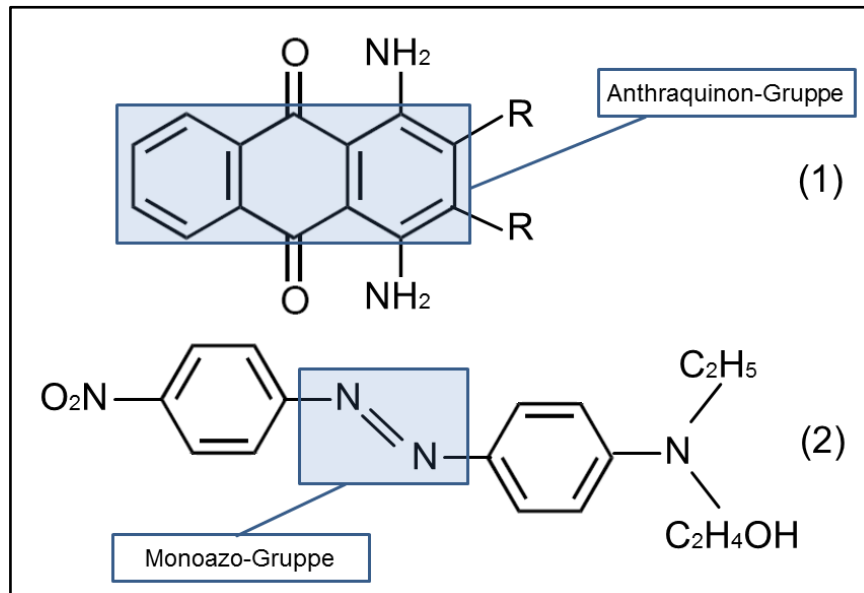


Abbildung 5: Chemischer Aufbau von Sublimationsfarbmitteln; (1): Farbmittel auf Basis von Anthraquinon, (2): Farbmittel auf Basis von Monoazo [6]

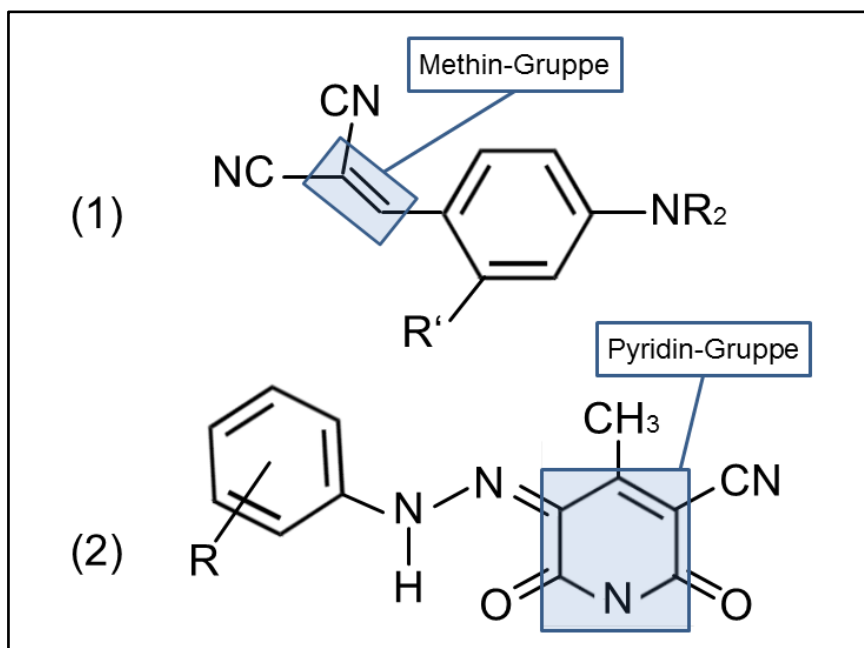


Abbildung 6: Chemischer Aufbau einiger gelber Sublimationsfarbmittel, (1): Farbmittel auf Basis von Methin, (2): Farbmittel auf Basis von Pyridin [6]

**Magenta:** Wie in anderen Druckverfahren sind die Magenta-Druckfarben bezogen auf den Farbton und die Gebrauchseigenschaften schwieriger zu formulieren. Kommerziell gehören diese Druckfarben zu den Dispersionsfarben auf Basis von

Anthraquinon (Abbildung 7). Sie sind aber roter als Magenta, weisen eine geringe Farbdichte sowie eine hervorragende Lichtechtheit auf. Um den richtigen Magenta-Ton zu treffen, werden sie mit anderen Farbmitteln gemischt [6], [7].

**Cyan:** Zwei Farbmittel werden kommerziell als Cyan angewendet. Das Erste, welches auf Anthraquinon (wie C.I. Disperse Blue 87) basiert, ist blauer als Cyan und weist eine hervorragende Lichtechtheit auf (Abbildung 8). Das Zweite, welches den optimalen Farbton zeigt, basiert auf Basis von Indoaniline. Allerdings ist die Lichtechtheit nicht gegeben [6], [7].

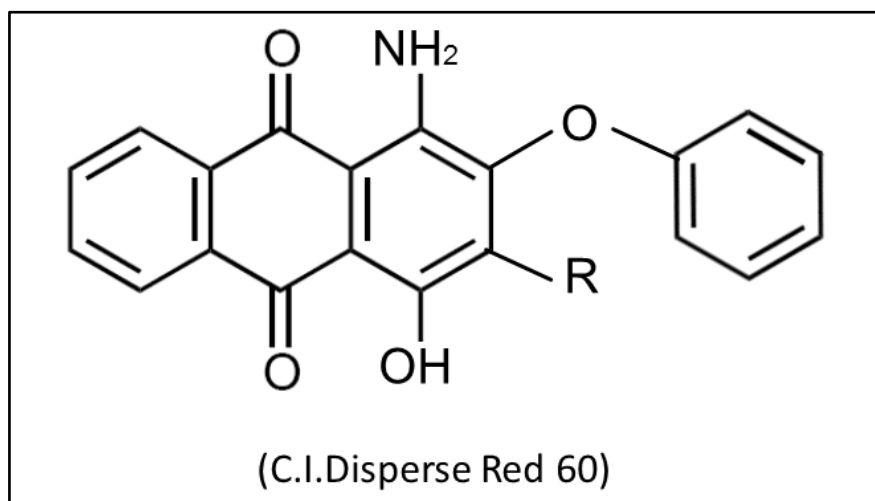


Abbildung 7: Chemischer Aufbau von C.I. Disperse 60, das am häufigsten als Magenta eingesetzte Sublimationsfarbmittel [6]

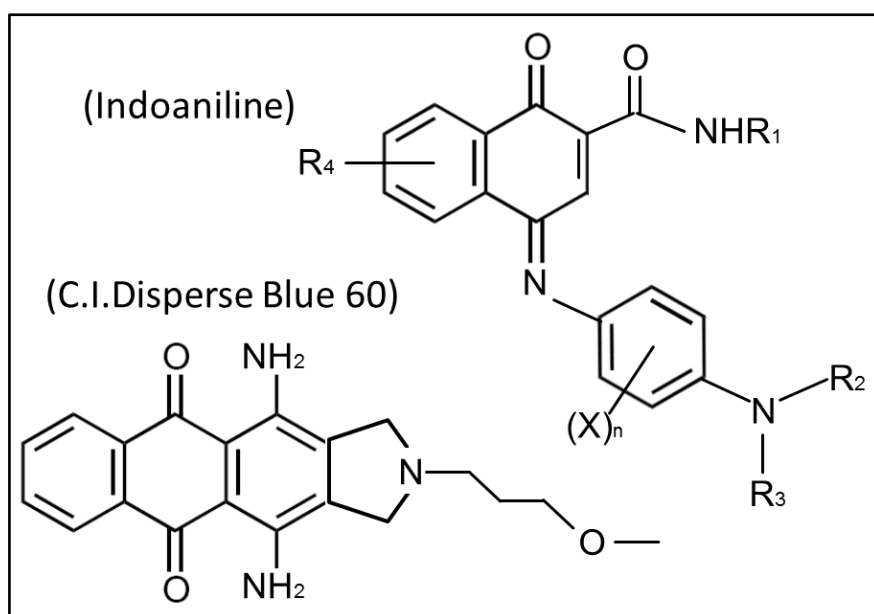


Abbildung 8: Chemischer Aufbau von C.I. Disperse Blue 60 und Indoaniline-Farbmittel, das am häufigsten als Cyan angewendeten Sublimationsfarbmittel [6]



**Schwarz:** In der Realität gibt es keine schwarze sublimierbare Druckfarbe. Deshalb werden die anderen Druckfarben - Blau, Rot und Gelb - dem Farbformulierungsprozess in definierten Anteilen beigemischt.

Die Formulierung der Druckfarben erfolgt, indem man den Farbmitteln ein Dispersionsmittel, ein Verdickungsmittel sowie andere Hilfsmittel beimischt und mahlt. Nach Erreichen des gewünschten Mahlgrads wird das Konzentrat der Farbe mit einer speziellen Lösung verdünnt, um die gewünschten rheologischen Eigenschaften zu erreichen. Das Farbsystem kann wasser-, lösemittel- oder ölbasierend sein. In der letzten Zeit sind die wasserbasierenden und Eco-solvent Druckfarben dominanter geworden. Der Mahlgrad unterscheidet sich je nach Druckverfahren. Für Inkjet soll die Größe unter 500 nm, für Tiefdruck  $\leq 1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$  sein.

Die Druckfarben beinhalten neben den oben genannten Komponenten noch ein Bindemittel, welches für die Fixierung der Farbpigmente auf dem Transferpapier zuständig ist. Dieses kann, in Bezug auf das Farbsystem, Alkylzellulose, Polyvinylacetat oder Polyacrylat sein [2]. Die Flüchtigkeit der Farbmoleküle vom Transferpapier während des Transferprozesses beruht auf der Affinität zwischen dem Farbmittel und dem Bindemittel sowie dem Bindemittelanteil in der Farbe.

Die Abbildung 9 stellt die transferierte Farbmenge des Sublimationsfarbmittels *Sublaprint Blue* dar, die mit einer konstanten Schichtdicke auf einer Metallfolie aufgetragen wird und innerhalb einer bestimmten Zeit von der Farbschicht sublimiert. Der zunehmende Anteil von Bindemitteln in der Druckfarbe und die Art des Bindemittels können die Sublimation der Farbmoleküle vom Transferpapier verhindern. Die Polyvinylbutyral und Ethylzellulose verfügen über mehr Flexibilität [2] .

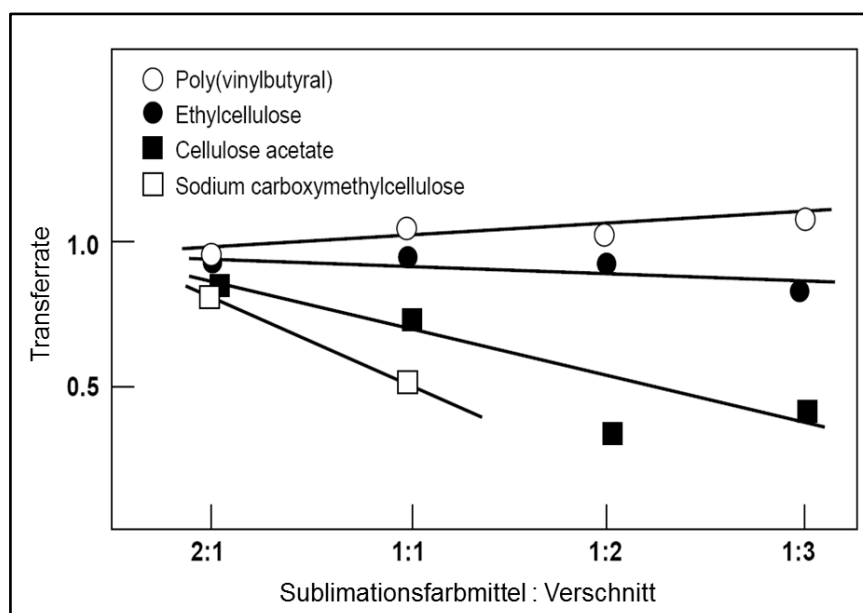


Abbildung 9: Einfluss des Bindemittels und des Verhältnisses von Sublimationsfarbmittel zu Verschnitt auf die Transferrate [2]

### 2.1.3 Druckverfahren für sublimierbare Druckfarben

Die Anwendung des Thermo-Sublimationstransferdrucks, bezeichnet als indirektes Druckverfahren, nimmt immer mehr zu, obwohl die Transferzeit (20-40 s) sehr lang und die Transfertemperatur (200-230 °C) sehr hoch sind. Dieses Druckverfahren verfügt im Vergleich zu anderen Verfahren über viele Vorteile, die man wie folgt zusammenfassen kann [2]:

1. Designs werden auf einem relativ billigen Substrat (z. B. Transferpapier, Transferfolie) gedruckt, danach werden die Druckfarben bei Bedarf auf ein teures Polyestersubstrat transferiert.
2. Dieses Verfahren verfügt über eine hohe Flexibilität, indem ein Design an dem einen Ort auf Papier gedruckt und an anderer Stelle auf Textilien transferiert werden kann.
3. Die Herstellung von Mustern ist billiger, einfacher und flexibler.
4. Es ist keine Druckerfahrung notwendig.
5. Manche Designs und Effekte sind nur mittels dieses Verfahrens druckbar.
6. Komplizierte Designs lassen sich mit diesem Verfahren einfacher und präziser drucken.
7. Die nötigen Geräte sind einfach zu bedienen und nicht so teuer.
8. Der Fixiergrad der Farbmittel ist sehr hoch, sodass es keine Gas- oder Wasserausstöße gibt; eine Auswaschstufe ist nicht notwendig.
9. Das Polyestersubstrat kann beidseitig bedruckt werden, was bei anderen Druckverfahren schwierig zu realisieren.

Im Prinzip kommen alle Druckverfahren wie Offset, Flexo-, Tief-, Sieb- oder Inkjet-Druck beim Thermo-Sublimationstransferdruck in Frage. Kommerziell werden Flexo-, Tief-, Inkjet- und Rotationssiebdruck beim Rollendruck angewendet, während Inkjet-, Bogenoffset- und Flachsiebdruck im Bogendruck eingesetzt werden.

Im Folgenden werden die Sieb-, Flexo-, Tief- und Inkjet-Druckverfahren ausführlich beschrieben:

Die Druckform ist bei **Siebdruck** ein Kunststoff- oder Metallgewebe auf dem die Bildelemente (Schablonen) aufgetragen werden. Das Gewebe wird mit einem speziellen Material beschichtet und getrocknet. Die Bebilderung erfolgt, indem diese Beschichtung mit einem UV-Licht von der Schichtseite belichtet wird. Im Fall der positiven Bebilderung werden durch diesen Prozess die Nichtbildelemente gehärtet. Während des Entwicklungsprozesses werden die Bildelemente mit einem Wasserstrahl freigemacht [8]. Durch diese freien Maschen fließt bei der Füllphase die Druckfarbe und kommt direkt vor der Rakelspitze in Berührung mit dem Bedruckstoff. In der sogenannten Klebezone, hinter der Rakelspitze, haftet das Sieb auf dem Bedruckstoff.

Unter dem Einfluss der Zugkräfte des Siebs trennt sich das Sieb von diesem. Die Druckqualität lässt sich durch die folgenden Parameter beeinflussen:

- Technische Eigenschaften der Gewebe: Material und Dicke, Anzahl der Fäden pro Zentimeter und Maschengröße
- Technische Eigenschaften des Rakels: Rakelmaterial, Rakelwinkel, Rakelkraft
- Fließigenschaften der Druckfarbe bezogen auf die Gewebe- und Rakelspezifikationen

Im Siebdruck stehen verschiedene Maschinen zur Verfügung, die nach unterschiedlichen Druckprinzipien arbeiten. Diese Technologie ist in Literaturstellen wie [7], [8], [9], [69] ausführlich beschrieben.

Das Druckprinzip **Flach-Flach** ist ein diskontinuierliches Druckverfahren, das Substrat und das Sieb sind in einer ebenen Form. Die Druckfarbe deckt als dünner Film die komplette Fläche des Siebs ab. Durch die Bewegung des Rakels wird die Druckfarbe auf das Substrat aufgetragen (Abbildung 10). Die Automatisierung der Maschinen hat die Druckgeschwindigkeit stark erhöht, moderne Maschinen können eine Geschwindigkeit von 30m/min erreichen.

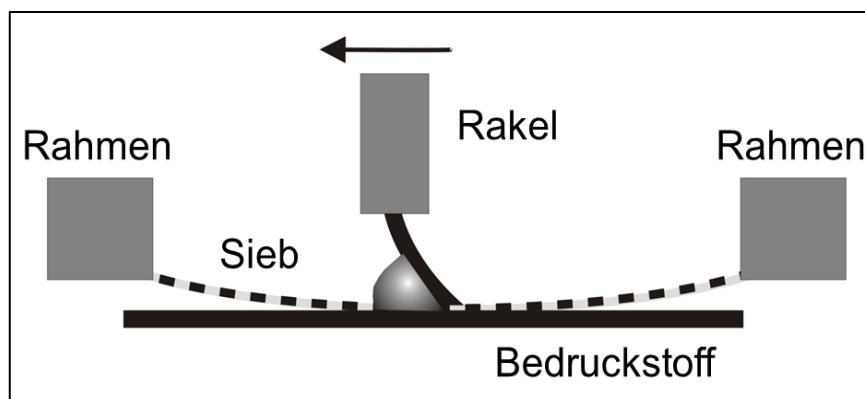


Abbildung 10: Druckprinzip des Flach-Flach Siebdrucks [8], [69]

Beim Druckprinzip **Flach-Rund** ist das Sieb eben während der Bedruckstoff in Rollenform durchgeführt wird. Während das Rakel fest steht, bewegen sich die beiden Komponenten synchron unter dem Einfluss des Druckzylinders. Dieser Druckvorgang ist ebenfalls ein diskontinuierliches Druckverfahren (Abbildung 11).

Beim Druckprinzip **Rund-Rund** befinden sich das Sieb und das Substrat in einer zylindrischen Form. Der Druckzylinder führt zur synchronischen Bewegung des Siebs und des Substrates. Dieser Druckvorgang ist ein kontinuierliches Druckverfahren und kombiniert die Einfachheit und Flexibilität des Flach-Siebdrucks mit der Produktionsleistung einer Rollenmaschine (Abbildung 12). Moderne Maschinen können eine Druckgeschwindigkeit von 120 m/min erreichen.

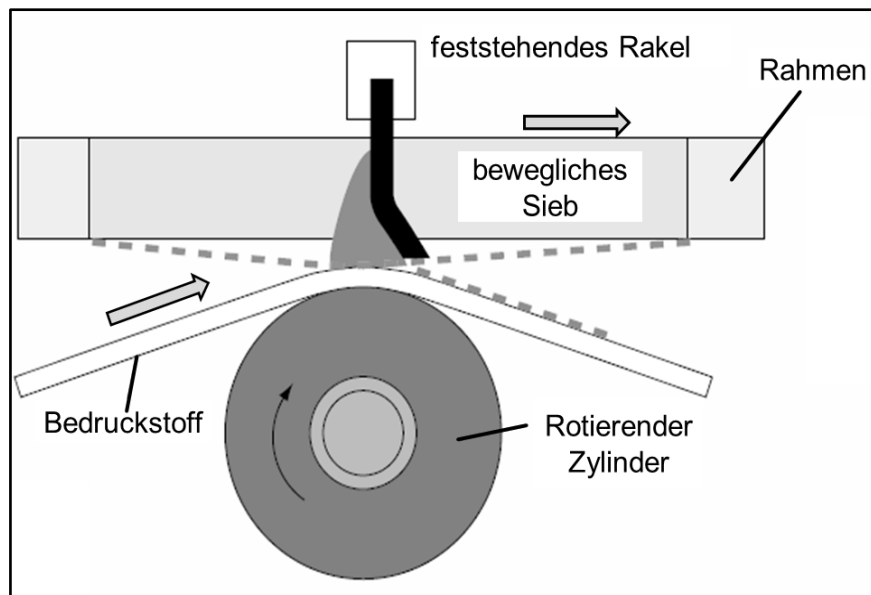


Abbildung 11: Druckprinzip des Flach-Rund Siebdrucks [8]

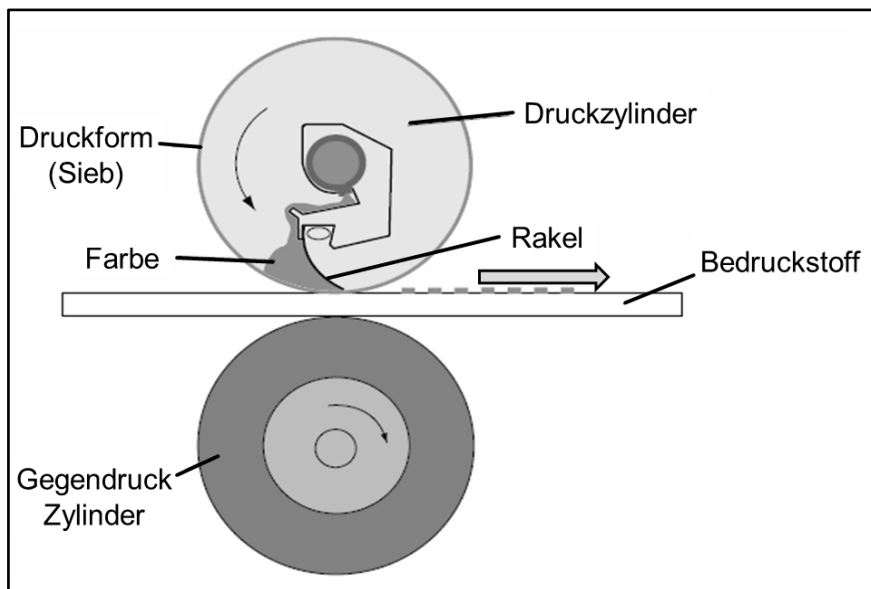


Abbildung 12: Druckprinzip des Rund-Rund Siebdrucks [8]

Für den Siebdruck stehen die Druckfarben in verschiedenen Farbsystemen zur Verfügung. Die Viskosität der Druckfarbe ist im Vergleich zu den anderen Verfahren sehr hoch. Druckfarben mit niedriger Viskosität ( $<1 \text{ Pa.s}$ ) erzielen eine hohe Qualität während Druckfarben mit hoher Viskosität ( $>20 \text{ Pa.s}$ ) zur besseren Bildung der feinen Linien führen. Die Druckqualität ist auch von der Art der Fertigung der Schablone abhängig. Die indirekten Schablonen ermöglichen sehr randscharfe Drucke, sind aber für hohe Auflagen nicht geeignet, da die Haftung der Schablone auf dem Sieb nicht so stark ist.

Der Farbauftrag und die gedruckte Farbschichtdicke sind bei diesem Verfahren sehr hoch ( $20\text{-}100 \mu\text{m}$ ). Dieser Wert ist beim Thermo-Sublimationstransferdruck sehr relevant, da die Gebrauchseigenschaften davon abhängig sind.

**Flexodruck** ist ein direktes Druckverfahren, das beim Rollen- und Bogen-Druck eingesetzt wird. Die Druckform besteht aus Gummi oder elastischem Kunststoff. Die Druckfarbe wird von der Farbwanne mittels einer Rasterwalze geschöpft. In dieser Walze sind Näpfchen eingraviert, durch ihre Größe ist die Menge der Farbübertragung festgelegt. Für eine hohe Farbübertragung ist die Anzahl der Näpfchen kleiner und die Tiefe größer. Die überschüssige Druckfarbe wird mittels einem Rakelsystem abgestreift, um eine homogene Farbverteilung zu erreichen. Danach wird die Druckfarbe auf die Druckform übertragen und unmittelbar von den Bildelementen der Druckform auf den Bedruckstoff aufgetragen (Abbildung 13). Solch kurze Farbwege verlangen Druckfarben mit niedriger Viskosität und schneller Trocknung, sodass beim nächsten Druckwerk die nasse Druckfarbe problemlos auf den Bedruckstoff übertragen werden kann. Die Formulierung der Druckfarbe ist abhängig von der Geschwindigkeit und dem Substrat. Dieses Druckverfahren ist in Literaturstellen wie [8], [11], [12], [69], [72] ausführlich beschrieben.

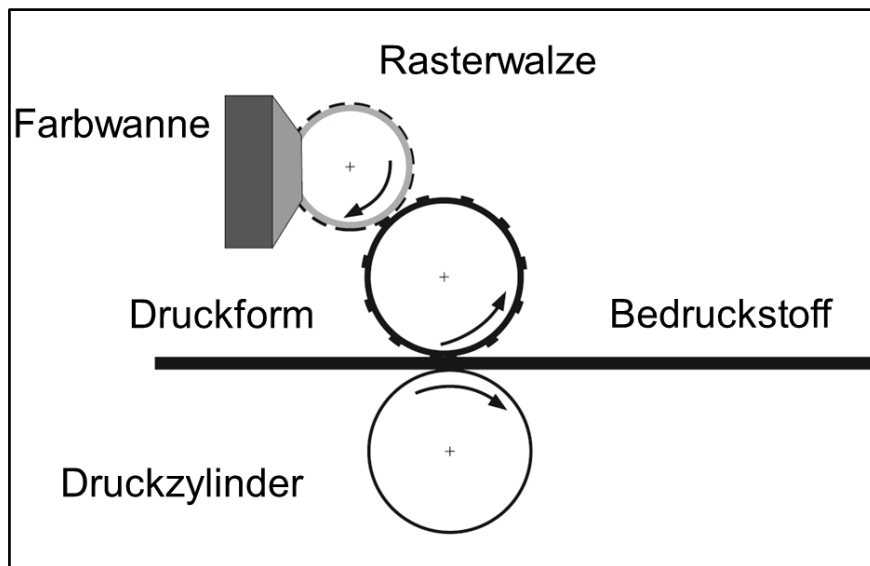


Abbildung 13: Aufbau eines Druckwerks im Flexodruck [12], [69]

Zur Bebilderung der Bildelemente auf der Druckform werden heutzutage zwei Methoden angewendet:

- Fotopolymer-Klischees: Die obere Schicht der Druckform ist fotosensibel, diese wird durch Belichtung mit einem UV-Licht ausgehärtet. Das Material der unbelichteten Flächen wird chemisch in einem Entwicklungsprozess entfernt.
- Lasergravierte-Klischees: Die Bildelemente werden mit einem Laser gebildet, indem die Nicht-Bildelemente entfernt werden.

Die Druckfarben sind niederviskos und können wasser- oder lösemittelbasierend sein. Die wasserbasierenden Druckfarben werden bei saugenden Substraten angewendet, die lösemittelbasierenden Druckfarben bei nichtsaugenden Substraten. Die Viskosität

beträgt etwa 0,05-0,5 Pa.s oder 16-28 Sekunden gemessen mit 4mm Messbecher und ähnelt den Tiefdruckfarben. Dieses Verfahren kann eine Farbschichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  erreichen.

**Tiefdruck** ist ein direktes Druckverfahren, das hauptsächlich beim Rollen-Druck angewendet wird. Die Druckform ist ein mit Nickel beschichteter Stahlzylinder, der zwei Mal mit zwei verschiedenen Kupfern (Grundkupfer ca. 2 mm, Gravurkupfer ca. 100  $\mu\text{m}$ ) galvanisch beschichtet wird. Die Bildelemente werden als Näpfchen (Tiefe ca. 50  $\mu\text{m}$ ) mit einem Gravurkopf in der Kupfergravurschicht abgebildet. Die Druckform taucht in die Farbwanne und schöpft die Druckfarbe in die Näpfchen, überschüssige Druckfarbe wird mit einem Rakelsystem abgestreift. Der Druckzylinder drückt den Bedruckstoff gegen die Druckform, sodass die Druckfarbe von den Näpfchen auf den Bedruckstoff aufgetragen wird. Hinter jedem Druckwerk ist eine Trocknung erforderlich, da ein Nass-Nass-Druck bei diesem Verfahren unmöglich ist (Abbildung 14).

Dieses Druckverfahren ist in Literaturstellen wie [8], [7], [69], [72] ausführlich beschrieben.

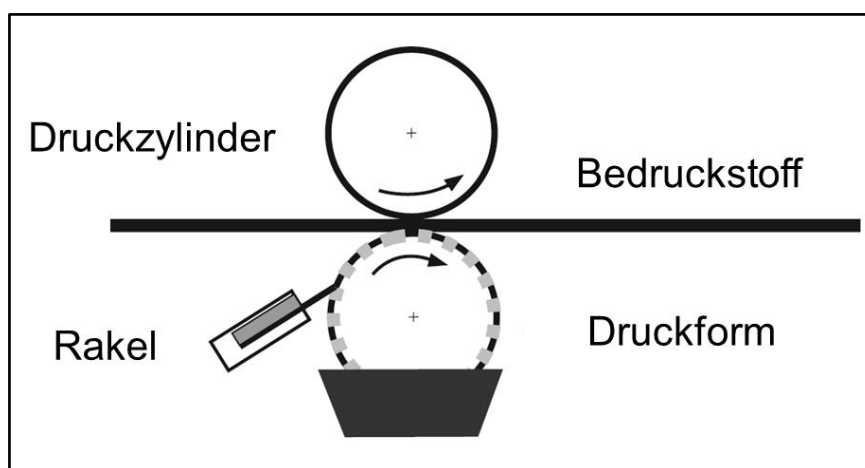


Abbildung 14: Prinzip des Tiefdruckverfahrens [8], [69]

Das Tiefdruck-Verfahren ermöglicht eine hohe Druckgeschwindigkeit, deshalb ist ein niederviskoses Farbsystem (0,01-0,2 Pa.s) und eine schnelle Trocknung erforderlich. Die niedrige Viskosität ist erforderlich um den Transfer der Druckfarbe von den Näpfchen auf das Transferpapier zu begünstigen. Die Druckfarbe soll nach jedem Druckwerk schnell auf dem Transferpapier getrocknet werden um den Druck der nassen Druckfarbe beim nächsten Druckwerk zu ermöglichen. Das Farbsystem kann wasser- oder lösemittelbasierend sein. Zwar ist Wasser billig, ungiftig und nicht-explosiv, jedoch ist der Energieverbrauch beim Trocknen höher. Lösemittel-basierende Druckfarben werden für nichtsaugende Bedruckstoffe verwendet, wasser-basierende Druckfarben für saugende Bedruckstoffe. Moderne Maschinen können eine Druckgeschwindigkeit von etwa 600-1000 m/min erreichen.

Da Tiefe und Größe der Näpfchen variabel sind, ist es möglich, mit diesem Verfahren echte Halbtöne zu bilden. Dies ist durch eine unterschiedliche Farbdichte auf den Produkten zu erkennen, besonders an den hellen Stellen. Der Farbauftrag ist durch die Tiefe der Näpfchen kontrollierbar und bleibt im Vergleich zum Siebdruck sehr dünn.

Der **Inkjet-Druck** benötigt keine Druckform. Die Tröpfchen der Druckfarbe werden durch den Druckkopf produziert und unmittelbar auf den Bedruckstoff aufgetragen. Der Druckkopf bewegt sich entlang des Bedruckstoffes hin und her. Die Düsen werden bei Bedarf aktiviert um die Bildpunkte zu bilden. Die angewendeten Druckfarben sind sehr dünnflüssig und der Farbauftrag sehr klein, sodass Farbschichten von etwa 1  $\mu\text{m}$  erreichbar sind.

Dieses Druckverfahren ist in Literaturstellen wie [8], [10], [69], [73] ausführlich beschrieben.

Die Inkjet-Technologien unterscheiden sich durch die Art und Weise der Tröpfchen-Erzeugung:

1. Continuos Inkjet: Die erzeugten Tröpfchen werden entsprechend dem Bebilderungssignal elektrostatisch aufgeladen. In einem darauffolgenden elektrischen Feld werden sie druckbildgemäß abgelenkt und auf dem Bedruckstoff aufgebracht. Die ungeladenen Tröpfchen werden von einem Tröpfchenfänger gesammelt und in den Farbtank zurückgeführt (Abbildung 15).
2. Drop on Demand Inkjet: Die Erzeugung der Tröpfchen erfolgt nur beim Empfang eines Bildsignal.

Die Erzeugung der Tröpfchen beim Inkjet erfolgt entweder durch Anwendung der Thermal- oder Piezo-Technologie.

Beim **Thermal-Inkjet** wird die flüssige Druckfarbe durch ein Heizelement erhitzt und eine Dampfblase erzeugt. Durch den gebildeten Druck in der Düse wird ein Tröpfchen ausgestoßen (Abbildung 16).

Beim **Piezo-Inkjet** wird der Druck durch eine mechanische Deformation der Düsenkammer aufgrund eines elektrischen Signals gebildet. Durch diesen Druck wird ein Tröpfchen herausgeschleudert (Abbildung 17).

Die Druckqualität wird durch den Trocknungsvorgang beeinflusst. Die Fließeigenschaften müssen mit den Papiereigenschaften abgestimmt werden, damit die Tinte nicht unkontrolliert auf der Paperoberfläche verläuft. Deshalb eignen sich wasserbasierende Tinten für saugende Bedruckstoffe, für nichtsaugende Bedruckstoffe werden lösemittelbasierende Tinten eingesetzt [12].

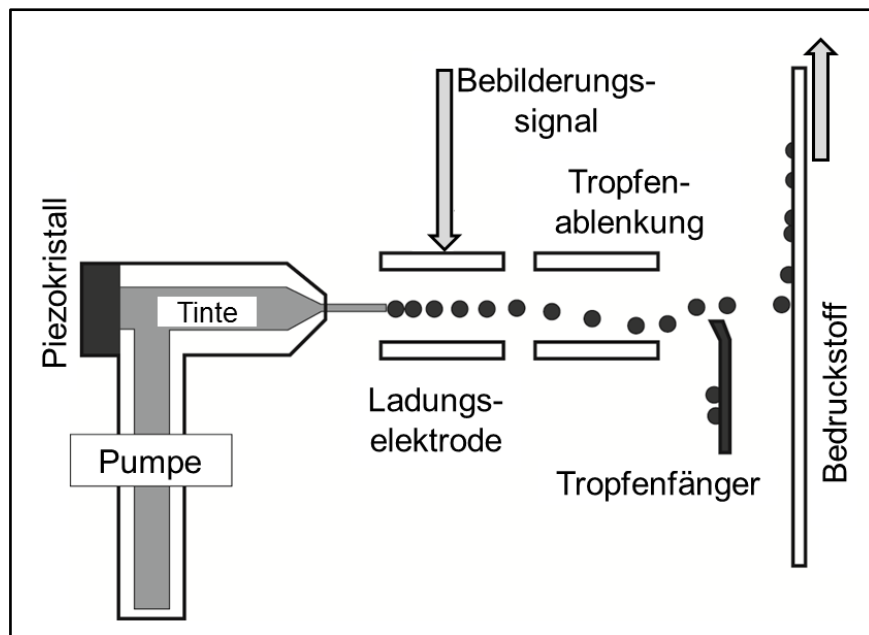


Abbildung 15: Prinzip der Continuos-Inkjet Technologie [8], [69]

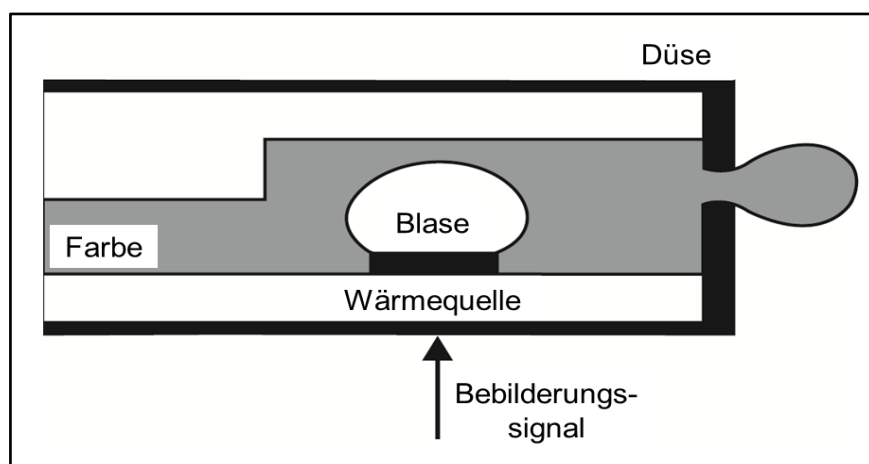


Abbildung 16: Prinzip der Thermal-Inkjet Technologie [8], [69]

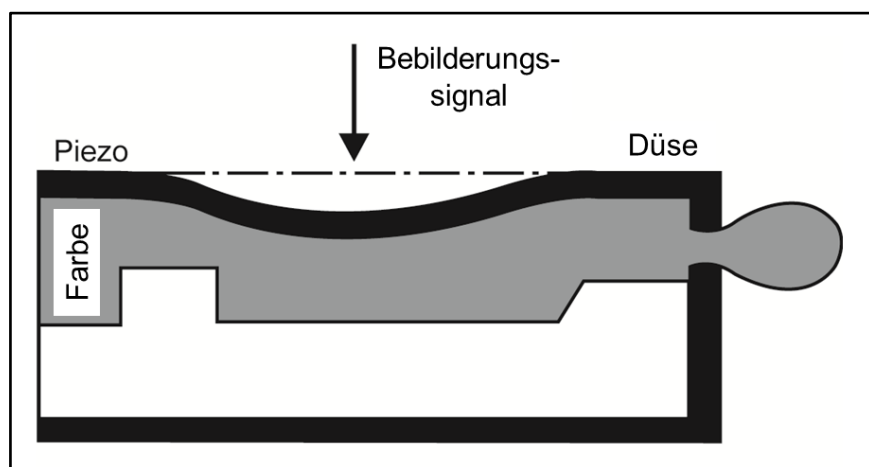


Abbildung 17: Prinzip der Piezo-Inkjet Technologie [8], [69]



### 2.1.4 Transferpapier

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Transferpapiers beeinflussen sowohl die Druckqualität beim Drucken der Druckfarben auf das Transferpapier als auch beim Transfer dieser Druckfarben vom Transferpapier auf das Polyestersubstrat. Die Eigenschaften des Transferpapiers sind nur in wenigen Literaturstellen wie [8], [51], [52] beschrieben.

**Hygroskopie:** Das Transferpapier ist ein Naturprodukt auf Basis von Zellulosefasern, die sich mit Wasserstoffbrücken binden. Es kann die Wassermoleküle der feuchten Luft absorbieren und gibt sie bei trockener Luft wieder ab. Der Feuchtegehalt im Transferpapier unterscheidet sich durch diesen Vorgang vom Ausgangsgehalt; deshalb weist es einen Hystere-Effekt auf. Der ungleichmäßige Gehalt der Feuchte im Transferpapier beeinträchtigt die Benetzung der Druckfarbe und ergibt eine schlechte Druckqualität. Es könnte zur Wölbungsbildung und ungleichmäßiger Verteilung der Bahnspannung kommen und einen Bahnbruch verursachen, was beim Rollen-Druck nicht erwünscht ist.

**Saugfähigkeit und Porosität:** Das Wegschlagen einer Druckfarbe im Transferpapier ist von der Beschichtung abhängig. Die Beschichtung wird an das Farbsystem (wasser-, lösemittel- oder ölbasierend) angepasst und sorgt für optimale Absorption der Druckfarbe. Bei Dispersionsfarben bleiben die Pigmente an der Oberfläche, die anderen Komponenten der Druckfarbe dringen mehr oder weniger in die Beschichtung ein. Transferpapier mit hoher Faserdichte und glatter Oberfläche verhindert das. Auch eine hohe Luftfeuchtigkeit könnte zur Beeinträchtigung der Absorption der Druckfarbe führen. Die Porosität ist ein sehr relevantes Merkmal, nicht nur für die Absorption der Druckfarbe sondern auch für die Trocknung. Das Transferpapier soll in der Lage sein, den Wasser- oder Lösemitteldampf freizulassen. Dies beschleunigt die Trocknung und ermöglicht den Druckmaschinen mit höherer Geschwindigkeit zu arbeiten.

**Glätte:** Die glatte Oberfläche des Transferpapiers beeinflusst nicht nur das Wegschlagen der Druckfarbe sondern auch den Transport der Druckfarbe von der Druckform auf das Transferpapier. Dies ist sehr relevant bei Druckverfahren wie Tiefdruck, wo die Druckfarbe aus den Tiefen der Näpfchen herausgezogen wird. Eine raue Oberfläche führt zur ungleichmäßigen Farbübertragung und somit zu schlechter Druckqualität. Bei Flexodruck ist die Dicke der Farbschicht auf dem Klischee sehr gering, sodass eine raue Oberfläche auch zur Beeinträchtigung des Farbtransports führt. Inkjet- und Siebdruck können zum Bedrucken von rauen Oberflächen eingesetzt werden.

**Kompressibilität:** Um den Transport der Druckfarbe von der Druckform auf den Bedruckstoff zu ermöglichen, wird dieser bei jedem Druckverfahren (außer Inkjet) mit

einem spezifischen Kontaktdruck gegen die Druckform gedrückt. Dieser Druck beträgt beim Flexodruck (0,1-0,5 MPa) und beim Tiefdruck (1,5-5 MPa). Um den Prägeeffekt zu vermeiden, sollten Transferpapiere, die mit solchen Verfahren bedruckt werden, über eine hohe Kompressibilität verfügen.

Andere Eigenschaften wie Opazität, Glanz und Farbe des Transferpapiers sind für die Druckqualität auf Transferpapier relevant. Dies ist beim Thermo-Sublimationstransferdruck nicht so wichtig, da am Ende die Druckqualität auf dem Polyestersubstrat zählt.

Bei der Auswahl des Transferpapiers sollen die Kriterien des Drucks und des Transferdrucks erfüllt werden. Es soll dem Farbsystem (wasser-, lösemittel- oder ölbasierend) und dem Druckverfahren angepasst werden. Beim Transferdruck soll es Wärme- und Dimensionsstabilität aufweisen.

Um einen hohen Farbtransfer zu erreichen, wird das Transferpapier speziell beschichtet. Diese Schicht sorgt dafür, dass die Druckfarbe nicht so tief in das Transferpapiermaterial eindringt und die Druckfarbe beim Transferdruck abgibt (Abbildung 18, Block-1; Block-2).

Wenn das System Transferpapier-Druckfarbe nicht aufeinander abgestimmt wird, kann dies zum Verlauf der Druckfarben auf der Papieroberfläche führen. Deshalb soll eine spezielle Beschichtung dafür sorgen, dass die Druckfarbe schnell in ihr eindringt (Abbildung 18, Block-1, Block-3).

Ein weiteres Problem kann die Benetzung der Druckfarben auf dem Transferpapier sein. Die Druckfarbe besitzt einen hohen Kontaktwinkel auf dem Transferpapier, sodass das Eindringen der Druckfarbe im Papiermaterial verhindert wird und die Druckfarbe nass bleibt. Deshalb soll die spezielle Beschichtung eine gute Benetzung gewährleisten um die Trocknung der Druckfarbe nicht zu verhindern (Abbildung 18, Block-1; Block-4).

Normalerweise werden beim Thermo-Sublimationstransferdruck wasser- oder lösemittelbasierende Druckfarben eingesetzt. Lösemittelbasierende Druckfarben werden für nichtsaugendes Transferpapier verwendet, wasserbasierende Druckfarben für saugendes Transferpapier.

Flexo- und Tiefdruckmaschinen verfügen über hohe Produktionsgeschwindigkeiten. Deshalb müssen niederviskose Druckfarben vor dem nächsten Druckwerk schnell getrocknet werden. Die wasserbasierenden Druckfarben trocknen durch Wegschlagen und Verdunsten, deshalb sollte das Transferpapier saugfähig und luftdurchlässig sein. Das Flächengewicht des üblichen, kommerziell angewendeten Transferpapiers liegt im Bereich (30-140 g/m<sup>2</sup>). Da das Transferpapier nach Gewicht gekauft wird, wird es von der Wirtschaft mit niedrigem Flächengewicht gewünscht. Dies jedoch beeinflusst

die maximale aufgenommene Farbmenge, die Trocknung der Druckfarbe und somit die Druckqualität. Ein Überschuss der Druckfarbe könnte zur Ghost-Bildung führen.

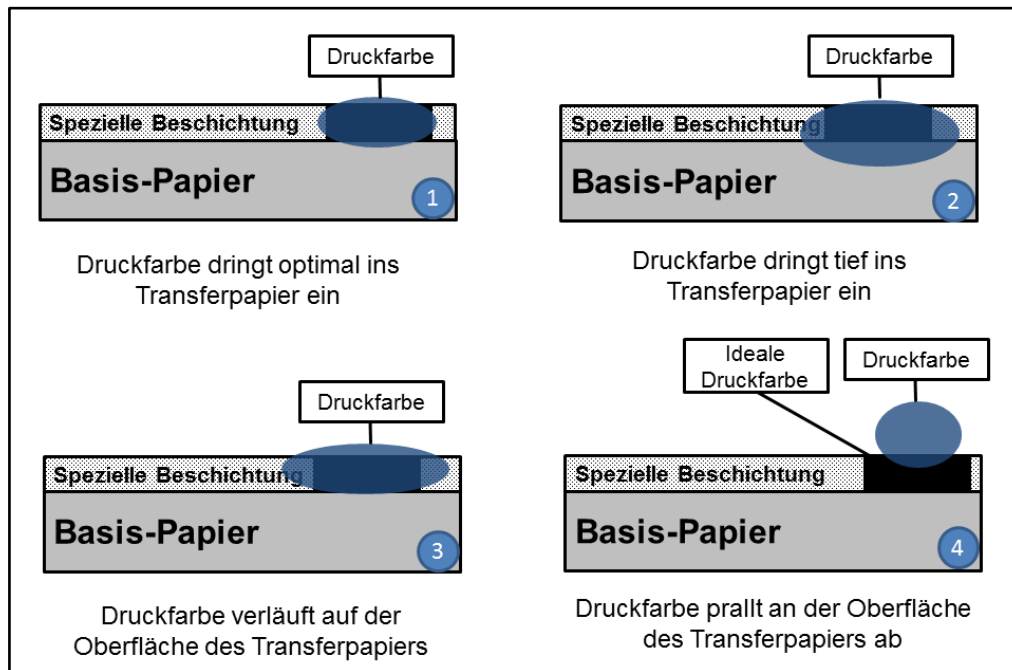


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Kompatibilität der Eigenschaften des Systems Druckfarbe-Transferpapier [49]

### 2.1.5 Textilien für Thermo-Sublimationstransferdruck

Nicht alle Fasermaterialien eignen sich für die Textilherstellung. Die Fasern sollen flexibel, dünn, lang und stark sein und zusammenhalten. Die Anwendung von synthetischen Fasern in der Textilindustrie ist in Literaturstellen wie [2], [14], [18], [63], [74], [75] ausführlich beschrieben. Diese sind nach der Herkunft der Fasern wie folgt eingeteilt:

#### 1. Synthetische Fasern:

- Polymerisation-Fasern: Polyethylen [PE], Polypropylen [PP], Polyacrylnitril [PAN], etc.
- Polykondensation-Fasern: Polyamid 6 [PA6], Polyethylenterephthalat [PET], Polyamid 66 [PA66] etc.
- Polyaddition-Fasern: Polyurethan [PUR], Elstan [EL], etc.

#### 2. Chemiefasern (mit natürlicher Herkunft): Viskose [CV], Triazetat [CTA], etc.

#### 3. Natürliche Fasern: Wolle [WO], Baumwolle [CO], etc.

#### 4. Anorganische Fasern: Metallfasern [MT], Kohlenstofffasern [CF], etc.

Die mechanischen Eigenschaften der Fasern sowie das Färb- und Druckvermögen sind grundsätzlich von der chemischen Struktur, dem Grad der Polymerisation, der Orientierung der Molekülketten, der Kristallinität und der Querverbindung zwischen den Molekülketten abhängig.

Bei der Erfindung des Thermo-Sublimationstransferdrucks war nur das Zelluloseazetat verfügbar. Dieses Substrat war aber thermisch instabil. Mit der Erfindung von Polyethylenterephthalat im Jahr 1950 hat dieses Druckverfahren einen neuen Anfang genommen. Das mit Thermo-Sublimationstransferdruck bedruckte Polyester- oder Zelluloseazetat-Substrat weist gute Gebrauchseigenschaften auf. Die Waschechtheit und die thermische Stabilität der Druckfarben eines bedruckten Polyamids sind nicht so gut. Beim Bedrucken von Polyacryl sind Wasch- und Lichtechtheit schwach. Es gab viele Versuche zur Entwicklung der Anwendung des Thermo-Sublimationstransferdrucks für andere Textilfasern, aber dieses Verfahren ist nur für Polyester geeignet.

Die mechanischen Eigenschaften des Polyestersubstrates wie Bruchkraft und Dehnung sowie die thermischen Eigenschaften sind von der Verteilung der amorphen/kristallinen Anteile abhängig (Abbildung 19). Dieses Verhältnis kann man durch einen Thermofixierungsprozess einstellen. Hier wird das Polyestersubstrat über eine bestimmte Zeit gezogen und auf 180-230 °C erwärmt, sodass kristalline Bereiche gebildet werden. Die Ergebnisse dieser Behandlung sind von der Behandlungstemperatur abhängig.

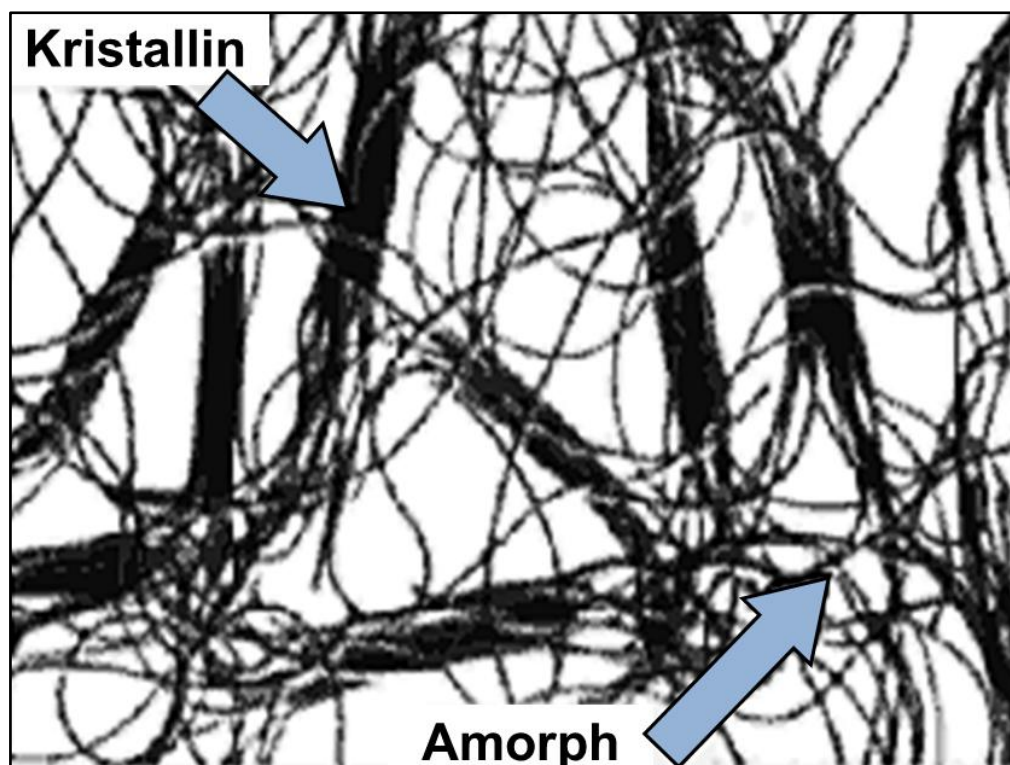


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Struktur eines teilkristallinen Polymers [64]

Die Glasübergangstemperatur von Polyester ändert sich mit dem amorphen/kristallinen Anteil im Bereich von 67-81 °C, die Schmelztemperatur liegt bei 250-265 °C.

Die Abbildung 20 zeigt die wichtigsten spezifischen Temperaturen für die thermische Behandlung von PA6, PA66, PET und PAN.

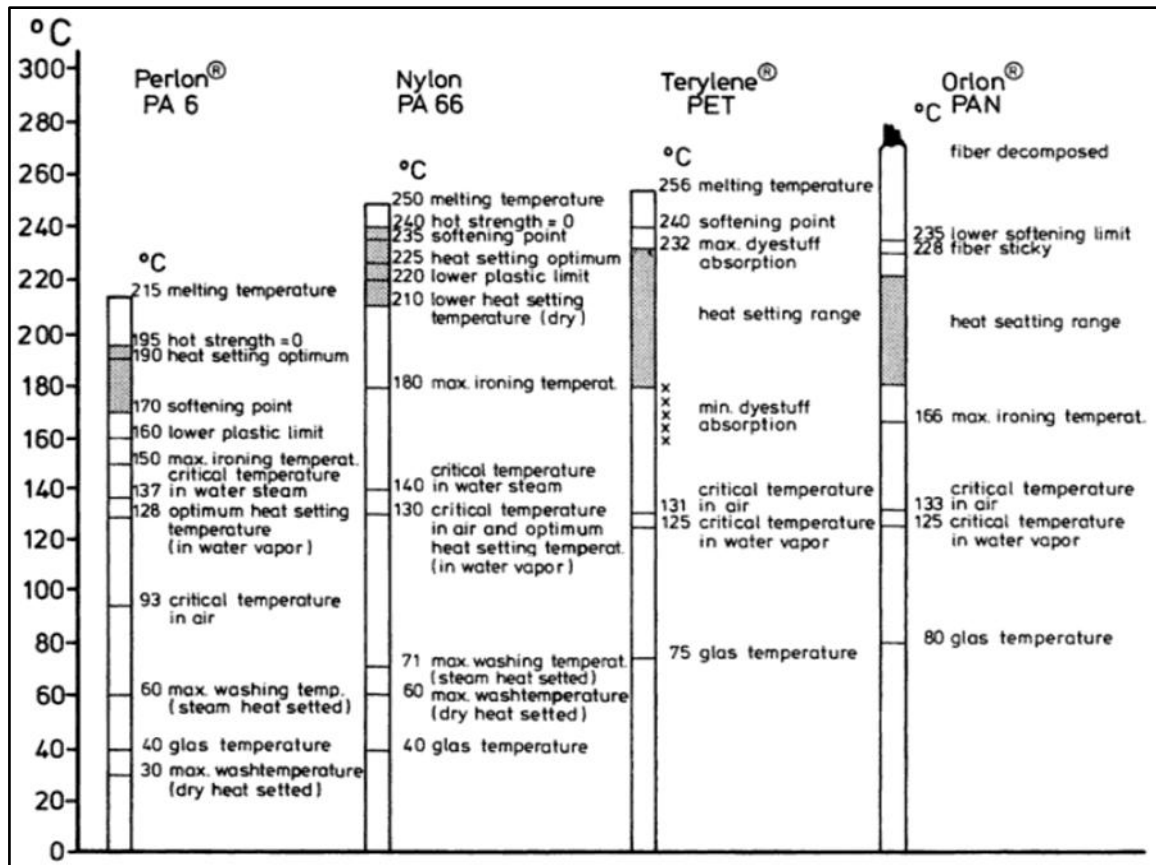


Abbildung 20: Die wichtigsten Temperaturen zur thermischen Behandlung (wie Färbung, Thermofixierung, etc.) einiger synthetischer Textilfasern [14]

## 2.2 Lichteinheit der bedruckten Textilien

### 2.2.1 Grundlagen

Die Farbwahrnehmung ist die Zusammenwirkung zwischen Licht und Objekt. Wenn eine Strahlung auf ein Objekt einfällt, wird ein Teil dieser Strahlung absorbiert, der Rest wird reflektiert oder transmittiert. Die reflektierte oder transmittierte Strahlung im Bereich (380-780 nm), die in unser Auge fällt, führt zur Bildung eines Farbreizes auf der Netzhaut. Das generierte Signal wird in unserem Gehirn als Farbe wahrgenommen (Abbildung 21) [15], [50].

Je nach Lichtquelle - Tageslicht oder Kunstlicht - kann die Farbe eines Objektes unterschiedlich erscheinen. Dies ist zum Beispiel beim Einkauf von Kleidungsstücken sehr bekannt. Unter dem Einfluss von künstlichem Licht entsteht beim Betrachter ein Farbeindruck, der unter Tageslicht ganz anders wahrgenommen wird. Deshalb wird die Abmusterung beim Drucken unter normierten Lichtarten wie  $D_{65}$  oder  $D_{50}$  und bestimmten Beobachtungsbedingungen durchgeführt [50].

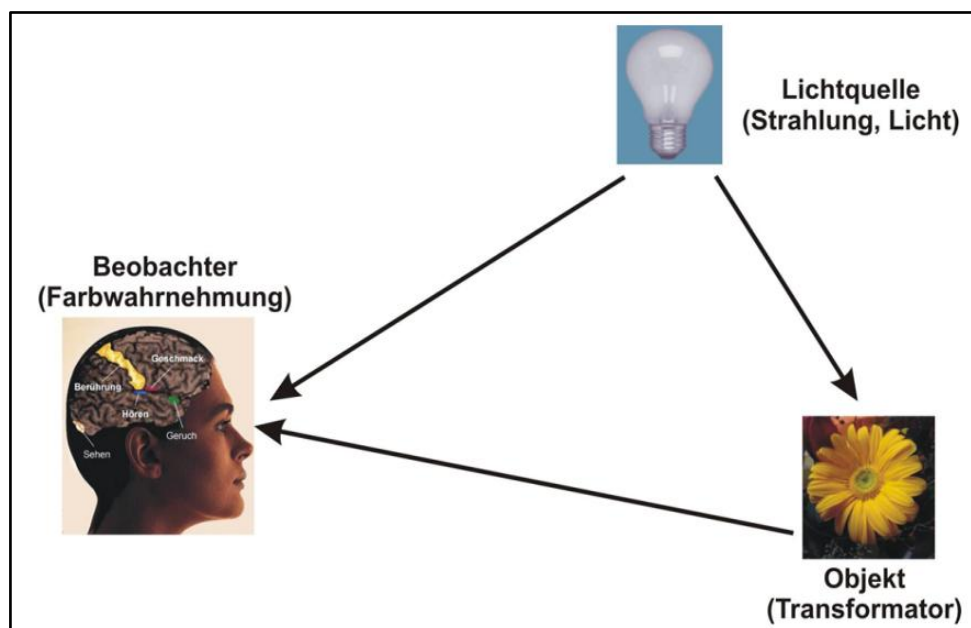


Abbildung 21: Entstehung der Farbwahrnehmung im menschlichen Auge [15]

Ein Molekül eines organischen Farbmittels besteht aus einer Kombination von  $\sigma$ -Bindungen und  $\pi$ -Bindungen, was als konjugiertes System bezeichnet wird. Die Energie der Strahlung, die zur Anregung der Elektronen der  $\sigma$ -Bindung nötig ist, liegt im kurzwelligen UV-Bereich. Die Elektronen der  $\pi$ -Bindung werden durch die Energie der Strahlung im Bereich 380-780 nm angeregt. Die angeregten Elektronen werden über den kompletten Molekülkörper delokalisiert (Abbildung 22). Die Gruppen, die solche Elektronen zur Verfügung stellen können, sind die Chromophorgruppen. Sie sind im Fall des Sublimationsfarbmittels Azo- oder Anthraquinon-Gruppen. Azobenzol

besitzt ein Extinktionsmaximum im UV-Bereich bei  $\lambda=320$  nm. Die Anwesenheit mancher Funktionalgruppen wie ( $-\text{NH}_2$ ) führt zur Polarisierung des Farbmoleküls, was eine weitere Farbverschiebung (Bathochrome Effekt) zur Folge hat. Das Extinktionsmaximum wird bei Anilingelb (4-Aminoazobenzol) im langwelligen Bereich verschoben und liegt bei  $\lambda=390$  nm. Werden die beiden H-Atome der Amino-Gruppe durch Methylgruppen ersetzt, wird das Extinktionsmaximum bei Buttergelb (4-(Dimethylamino)azobenzol) auf  $\lambda=420$  verschoben [16], [25].

Grundsätzlich werden keine Farben ohne Licht wahrgenommen. Die Absorption der Strahlung im UV/VIS-Bereich führt nicht nur zur Farbwahrnehmung sondern auch zum Ausbleichen der Farbmoleküle. Diese werden angeregt, sodass sie, im Vergleich zum Ruhezustand, mehr Reaktivität aufweisen.

Die Reaktivität der Farbmoleküle im angeregten Zustand beruht auf der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen. Die Substituenten, die zur Reduzierung der Basizität des Farbmoleküls und der Mobilität der  $\pi$ -Elektronen und somit zur Reduzierung der Reaktivität führen, können die Lichtecktheit eines bedruckten Polyestersubstrates erhöhen [25].

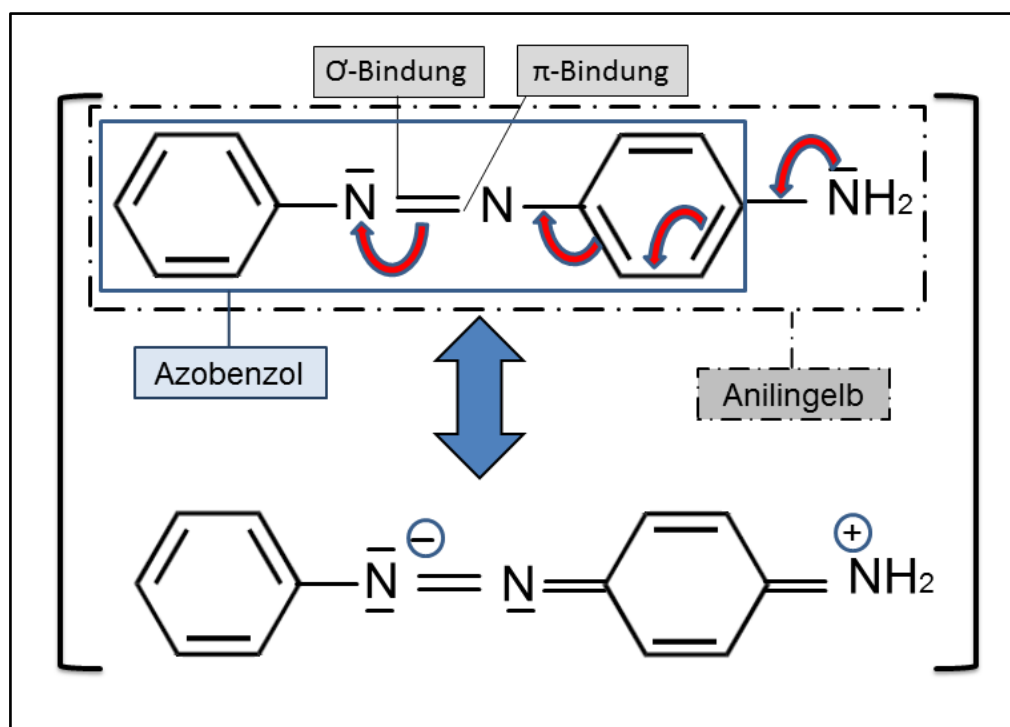


Abbildung 22: Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über den gesamten Molekülkörper [25]

Die Anwesenheit von Sauerstoff, Feuchte und aggressiven Gasen wie Stickstoffoxiden führt beim Fotoabbau der Farbmoleküle zur Abspaltung einiger funktionaler Gruppen, die für die Farbverschiebung verantwortlich sind. Solche Farbmoleküle verändern den Farbton. Der Farbton Cyan wandelt sich nach einer Belichtungszeit von 120 h unter Tageslicht in Lila um (Abbildung 23, Cyan).

Bei anderen Farbmolekülen führt eine solche Fotoabbaureaktion zum Abbau der Chromophorgruppen. Bei der gelben Druckfarbe verschiebt sich das Spektrum nur nach oben, was zur Änderung der relativen Helligkeit führt (Abbildung 23, Gelb).

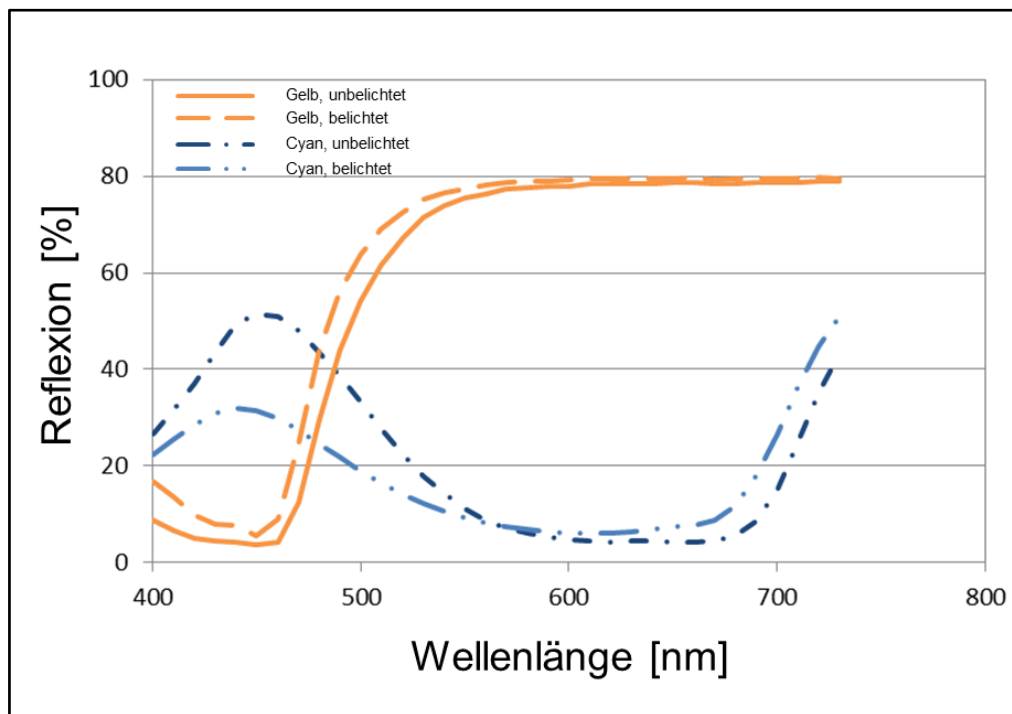


Abbildung 23: Änderung des Reflexionsspektrums von Druckfarben (Cyan und Gelb) nach einer Belichtungszeit von 120h unter Tageslicht [1]

Der Abbau-Mechanismus ist sehr kompliziert und bis heute nicht geklärt. Es wurde oft berichtet, dass die Farbmoleküle meistens einer Fotooxidations-Reaktion unterliegen, aber in manchen Fällen werden die Farben auch durch Fotoreduktion ausgebleicht. Der Abbau-Mechanismus ist von dem Substrat und dem Farbstoff sehr abhängig. Die lichtechten Farben können auf dem einen Substrat schneller ausgebleicht werden als auf einem anderen. Die Farbmoleküle können einmal oxidiert und einmal reduziert werden [25], [26].

Freeman berichtete, dass die Azo-Gruppe der Azo-Farbstoffe (C.I. Disperse Red 1 und C.I. Disperse Red 17) auf Polyester oder Nylonsubstrat durch eine Fotoreduktion zuerst angegriffen und als Fotoabbau-Produkte Quinone gebildet werden. Der Farbton solcher Fotoabbau-Produkte variiert von Farblos bis Braun [26]. Im Gegenteil dazu unterliegen die Farbstoffe auf Basis von Anthraquinon (C.I. Disperse Blue 3) auf dem gleichen Substrat einer Fotooxidation [27].

Imaizumi berichtete, dass der Azo-Farbstoff (C.I. Disperse Blue 79:1) auf Nylon einer Fotoreduktion und somit Farbtonänderungen von Blau auf rötliches Blau unterliegt. Auf Triacetat und Polyester unterliegt er einer Fotooxidation und der Farbton ändert sich auf weiß [28].



Trotz der Fotoreduktion der Azo-Farbstoffe (C.I. Disperse Yellow 23 und Orange 29) weisen solche Farbstoffe im Vergleich zu Monoazo-Farbstoffen (Yellow und Orange) auf Polyestersubstrat eine bessere Lichtechtheit auf. Die Abbauprodukte der Fotoreduktion sind in diesem Fall Farbmoleküle der Monoazo-Komponenten [30].

Der Widerstand der Farben gegen das Ausbleichen ist nicht nur vom chemischen Aufbau der Farben und dem Polyestermaterial abhängig, sondern auch von der Struktur der Fasern, dem physikalischen Zustand der Molekül-Aggregate und dem Anwendungsbereich [25].

Die hellen und brillanten Farben weisen, im Vergleich zu satten und dunklen Farben, eine niedrige Lichtechtheit auf. Die brillanten Farben haben ein stärkeres Absorptionsvermögen im langwelligen UV-Bereich, deshalb bleichen sie einfacher aus. Die Zeit, die nötig ist, um die satten Farben abzubauen, ist deutlich länger als im Fall von hellen Farben. Deshalb sind sie lichtbeständiger [1].

Die Art und Weise, wie die Farbmoleküle im Polyestermaterial diffundieren, spielt beim Thema Lichtechtheit eine große Rolle. Farbmoleküle, die tiefer in das Polyestermaterial diffundieren, weisen eine höhere Lichtechtheit auf. Der Grund dafür ist, dass sie von Sauerstoff und Feuchte weniger angreifbar sind. Dies ist aber vom Transfer- oder Färbe-Verfahren abhängig. Bei Erhöhung der Transfertemperatur, der Färbetemperatur oder der Anwendung eines Trägermaterials diffundieren die Farbmoleküle tiefer im Polyestermaterial und die Lichtechtheit wird besser [1], [19], [20].

### 2.2.2 Definition und Messverfahren

Die Lichtechtheit beschreibt den Widerstand der Farbmoleküle gegen das Ausbleichen infolge der Absorption der Energie der einfallenden Strahlen einer natürlichen oder künstlichen Quelle. Die Strahlen des Tageslichts decken den Infrarot-Bereich (700-3000 nm), den sichtbaren Bereich (400-700 nm), den UVA-Bereich (320-400 nm) und den UVB-Bereich (280-320 nm) ab (Abbildung 24). Strahlen mit Wellenlängen kürzer als 280nm werden von der Ozonschicht abgeschirmt und dringen nicht bis zur Erdoberfläche vor. Je kürzer die Wellenlänge einer Strahlung ist, desto höher ist die absorbierte Energie und somit der Schädigungseffekt [17], [21].

Die Lichtechtheit eines bedruckten oder gefärbten Polyestersubstrates wird durch Bestrahlung des Substrates (unter definierten Bedingungen) mit Sonnenlicht hinter einem Glas oder mit künstlichem Licht in einem Laborgerät, begleitet von einem Standard-Substrat (Blauwolle-Lichtechtheitstypen), gemessen. Grundsätzlich kommen bei Laborbestrahlungsgeräten drei Lichtquellen in Frage: Metallhalogenidstrahler, Kohlebogenlampe und Xenonbogenlampe. Die Xenonbogenlampen sind die meist angewendeten Lichtquellen, da ihre spektrale Leistungsverteilung das Sonnenlicht sehr gut simuliert.

Zur Auswertung der Proben bei natürlicher oder künstlicher Bestrahlung werden die Blauwolle-Lichtechtheitstypen angewendet. Diese bestehen in Europa aus acht Wollgeweben, die mit unterschiedlichen Farbstoffen gefärbt sind. Diese Wollgewebe sind von (1)-(8) nummeriert, (1) repräsentiert eine niedrige und (8) eine hohe Lichtechtheit (Tabelle 1). Diese Lichtechtheitstypen sind so aufgebaut, dass jede höher bezifferte Stufe doppelt bestrahlt wurde, um die gleiche Farbänderung einer vorhergehenden Stufe zu erreichen [26], [31].

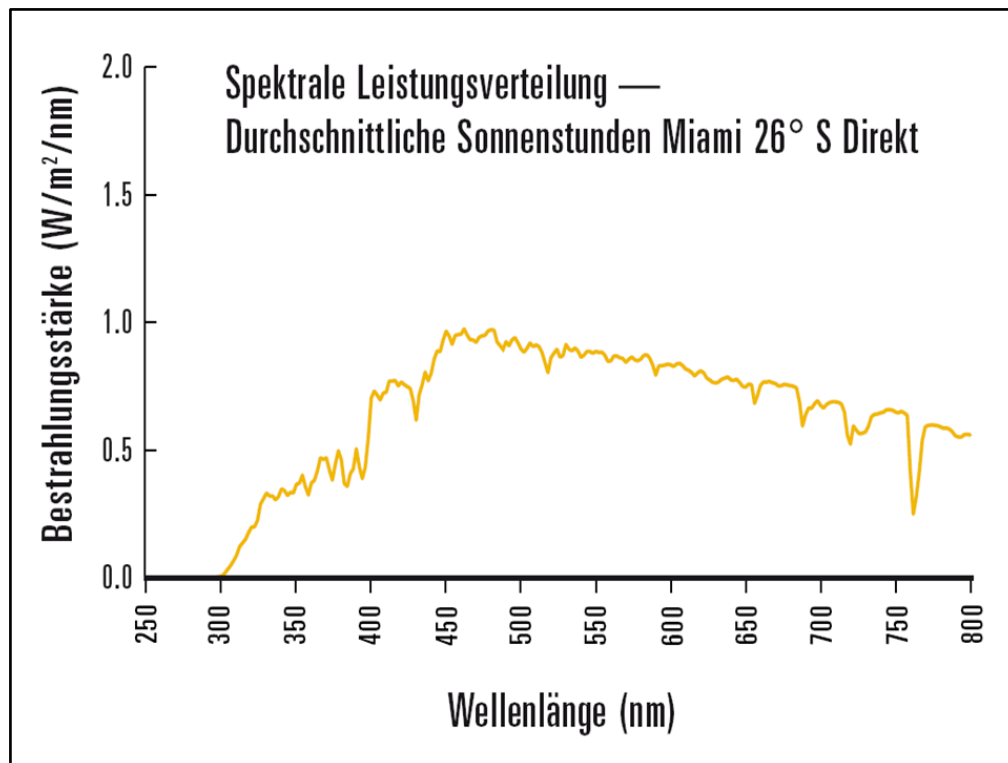


Abbildung 24: Spektrale Leistungsverteilung des Sonnenlichts gemessen in Miami bei 26 ° direkt hinter Fensterglas [21]

In den USA werden die Lichtechtheitstypen durch den Buchstaben L, gefolgt von den Ziffern (2)-(9) bezeichnet. Diese Wollgewebe werden hergestellt durch Mischung unterschiedlicher Anteile von Wolle gefärbt mit *C.I. Mordant Blue 1* und von Wolle gefärbt mit *C.I. Solubilized Vat Blue 8*, sodass jeder höher bezifferte Lichtechtheitstyp ungefähr eine doppelte Belichtungszeit braucht, um die gleiche Änderung in die Farbe des vorhergehenden Lichtechtheitstypen zu erreichen [31].

Das Verhalten der europäischen und amerikanischen Lichtechtheitstypen ist bei gleichen Prüfbedingungen unterschiedlich. Den Zusammenhang beschreibt die Abbildung 25 [31], [32].

Tabelle 1: Color Index der Farbstoffe, die zur Färbung der blauen Lichtechtheitstypen aus Wolle angewendet werden, (1) schwache bis (8) hervorragende Lichtechtheit [26], [31]

Lichtechtheitstype	Farbstoff (Color Index Bezeichnung)
1	C.I. Acid Blue 104
2	C.I. Acid Blue 109
3	C.I. Acid Blue 83
4	C.I. Acid Blue 121
5	C.I. Acid Blue 47
6	C.I. Acid Blue 23
7	C.I. Solubilized Blue 5
8	C.I. Solubilized Blue 8

(\*): Der Colour Index C.I. wird von der "Society of Dyers and colourists" herausgegeben

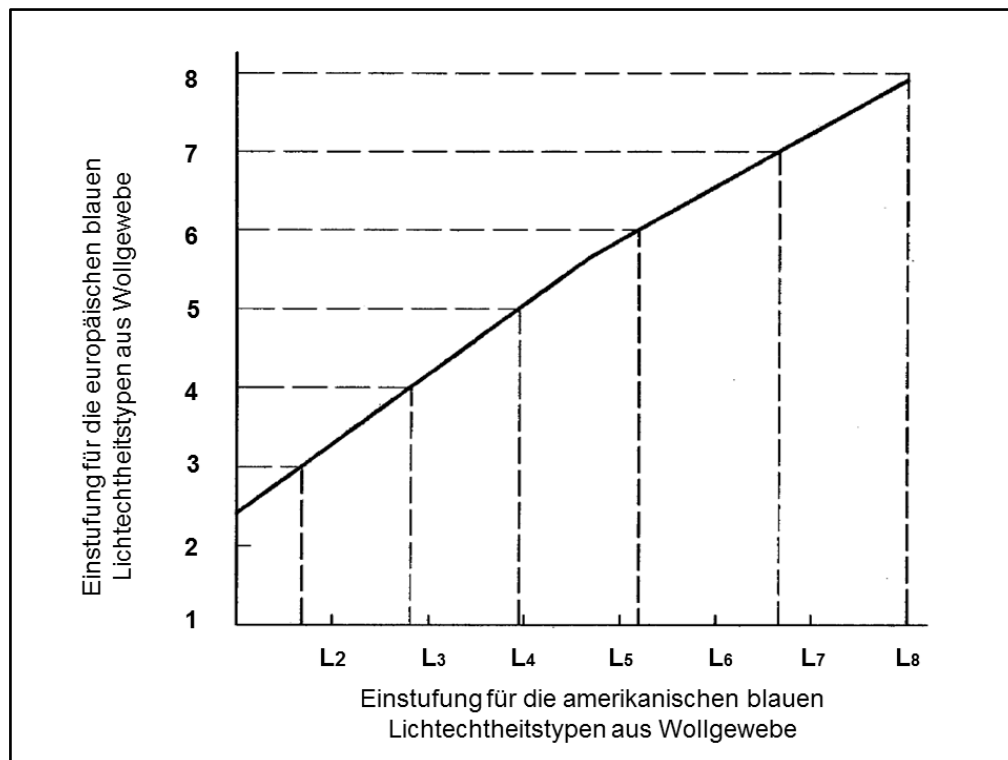


Abbildung 25: Zusammenhang zwischen europäischen und amerikanischen blauen Lichtechtheitstypen aus Wollgewebe für die Belichtung unter Tageslicht gemäß DIN EN ISO 105 B01 [31]

### 2.2.3 Belichtung unter natürlichen Bedingungen

DIN EN ISO 105 B01 beschreibt die Prüfverfahren der Lichtechtheit unter natürlichen Bedingungen. Proben, die nicht kleiner als 10mm×20mm sind, werden zusammen mit Blauwolle-Lichtechtheitstypen nebeneinander auf einem Halter befestigt und mit einer lichtundurchlässigen Maske abgedeckt. Proben und Lichtechtheitstypen sollen die gleiche Größe und Form haben, sodass Fehler bei der Auswertung vermieden werden (Abbildung 26). Dieses Verfahren wird ausführlich in der Literatur [21], [26], [31], [32] beschrieben.

Das Belichtungsgestell wird in der nördlichen Hemisphäre nach Süden und in der südlichen Hemisphäre nach Norden ausgerichtet (Abbildung 27). Der Winkel zur Horizontalen entspricht in etwa dem Breitengrad des jeweiligen Ortes der Belichtung. Der Prüfungsort soll nicht bewohnt sowie frei von Staub und Fahrzeugabgasen sein. Das Belichtungsgestell ist mit einem Fensterglas (Dicke:  $3,5 \pm 1$  mm) ausgerüstet, um die Proben vor Regen und anderen Witterungseinflüssen zu schützen. Dieses Gestell ist so konstruiert, dass eine angemessene Belüftung hinter den Proben gewährleistet ist.

Die Lichtechtheit der belichteten Proben wird durch Vergleich der Farbunterschiede der belichteten und unbelichteten Flächen mit dem Graumaßstab oder den Lichtechtheitstypen bewertet. Die Lichtechtheit ist die Zahl desjenigen Lichtechtheitstyps oder Graumaßstabsfelds, der im Vergleich zur Probe eine ähnliche Änderung in die Farbe zeigt.

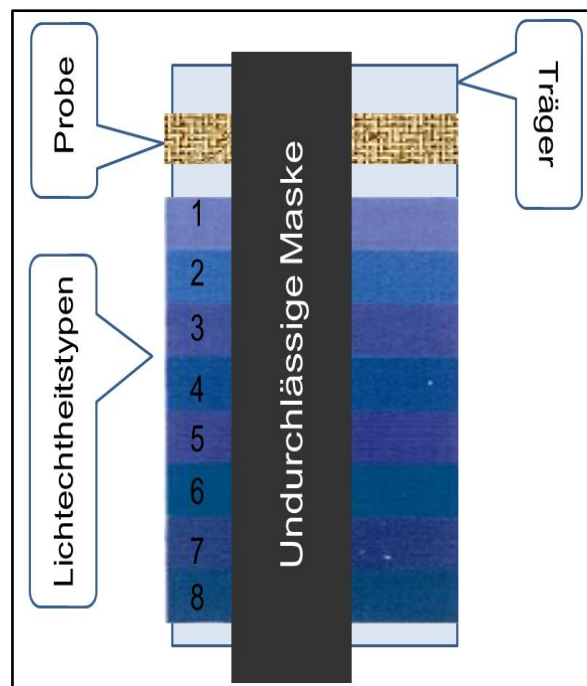


Abbildung 26: Anordnung der Lichtechtheitstypen und der Proben im Belichtungsgestell nach DIN EN ISO 105 B01 Verfahren-1 [32]



Abbildung 27: Ausrichtung des Belichtungsgestells in der nördlichen Hemisphäre 45° nach Süden entsprechend der DIN EN ISO 105 B01 [21]

Die Bewertung der Lichtechtheit kann durch die Anwendung eines Farbmessgerätes durchgeführt werden. Entsprechend DIN EN ISO 105 A05 und DIN EN ISO 105 J03 werden die Farbwerte Helligkeit  $L$ , Chroma  $C$  und Buntton  $H$  der belichteten und unbelichteten Flächen der Proben mit einem Farbmessgerät unter Normlichtart  $D_{65}$  und 10°-Beobachter gemessen. Der Farbabstand  $\Delta E_f$  wird entsprechend der nachstehenden Gleichung ermittelt (Gl. 1). In dieser Gleichung werden spezielle Farbwerte, die sich von den im allgemeinen verwendeten farbmtrischen CIELAB-Werten unterscheiden, benutzt und mit dem Index  $f$  gekennzeichnet.

$$\Delta E_f = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C_f)^2 + (\Delta H_f)^2} \quad \text{Gl. 1}$$

Der gemessene Farbabstand  $\Delta E_f$ , ausgedrückt in der nächstgelegenen Halbstufe (5; 4,5; 4 usw.), kann durch die Gl. 2 und Gl. 3 in Graumaßstabszahlen umgerechnet werden. Alternativ erfolgt die Bestimmung der Graumaßstabszahlen durch Anwendung der Tabelle 2 [31], [33].

$$GS_C = 5 - \frac{\Delta E_f}{1,7} \quad \text{für } \Delta E_f \leq 3,4 \quad \text{Gl. 2}$$

$$GS_C = 5 - \frac{\log(\Delta E_f/0,85)}{\log 2} \quad \text{für } \Delta E_f > 3,4 \quad \text{Gl. 3}$$

Die Anwendung von anderen Normlichtarten, Beobachtungswinkeln oder Farbdifferenzformeln zur Durchführung solcher Korrelationen ist möglich [21].

Tabelle 2: Korrelation des Farbabstands  $\Delta E_f$  zu Graumaßstabszahlen  $GS_c$  gemäß der DIN EN ISO 105 A05

Bereich der $\Delta E_f$	$GS_c$
$<0,40$	5
$0,40 \leq \Delta E_f < 1,25$	4,5
$1,25 \leq \Delta E_f < 2,10$	4
$2,10 \leq \Delta E_f < 2,95$	3,5
$2,95 \leq \Delta E_f < 4,10$	3
$4,10 \leq \Delta E_f < 5,80$	2,5
$5,80 \leq \Delta E_f < 8,20$	2
$8,20 \leq \Delta E_f < 11,60$	1,5
$\geq 11,60$	1

Weltweit gibt es nur wenige Plätze, die als Standard-Klimazone geeignet sind. Die bekanntesten Orte sind in Südflorida und Arizona, da sie im Vergleich zu anderen Klimazonen über höchste Belastungen verfügen [21].

In Südflorida gibt es eine subtropische Klimazone mit extremen Bedingungen (hoher UV-Anteil, heiß und feucht) ohne abträgliche Küsteneffekte und mit minimaler Umweltverschmutzung. Arizona verfügt über ein Wüstenklima mit extremen Bedingungen (hoher UV-Anteil, heiß und trocken) und ebenfalls einer minimalen Umweltverschmutzung.

Weltweit gibt es noch andere Klimazonen für andere spezielle Anwendungen, die man wie folgt einteilen kann [21]:

- USA
  - Gezeitenflutung: z.B. Key Biscayne, Florida
  - salzhaltiges Klima: z.B. Naples, Florida
  - salzhaltiges Klima/Industrieklima: z.B. Jacksonville, Florida
  - Industrieklima: z.B. Louisville, Kentucky, Chicago, Illinois
  - Höhenklima: z.B. Prescott, Arizona
- Europa
  - salzhaltiges Klima/Industrieklima (Korrosion) : z.B. Hoek van Holland, Niederlande
  - Mittelmeerklima: z.B. Sanary-Sur-Mer, Frankreich



- salzhaltiges Klima: z.B. Sochi, Russland
- Weltweit
  - kaltes Klima: z.B. Ottawa, Kanada
  - subtropisches Klima: z.B. Chennai, India und Townsville, Australien
  - tropisches/subtropisches Klima: z.B. Hainan und Guangzhou, China
  - tropisches Klima: z.B. Singapur
  - korrosives Klima: z.B. Shoshi, Miyakojima, Japan

Die Durchführung solcher Tests im Freien dauert sehr lange (bis zu mehreren Jahren). Dies ist auch von der Klimazone, der Jahreszeit, der Verschmutzung und der Klimaänderung von Jahr zu Jahr abhängig.

#### 2.2.4 Beschleunigung der Belichtung unter natürlichen Bedingungen

Die Strahlung des Sonnenlichts kann durch Anwendung eines Spiegelsystems auf die Proben konzentriert und der Test im Freien somit beschleunigt werden (Abbildung 28). Da die Bestrahlungsbedingungen (Bestrahlungsstärke, Temperatur) in diesem Fall erheblich erhöht werden, sind die Ergebnisse nicht mehr identisch mit der Bestrahlung unter natürlichen Bedingungen [21], [40] .



Abbildung 28: Fresnel-Strahlungsbündler: die direkte Lichtstrahlung der Sonne wird über ein Spiegelsystem gebündelt und auf Probenträger konzentriert [21]

Die Strahlung der Sonne wird durch Spiegelsysteme reflektiert und auf dem Proben-träger konzentriert. Dieses System wird in zwei Achsen von zwei Motoren angetrieben, sodass der senkrechte Einfall der Strahlung auf die Proben gewährleistet ist. Um eine extreme Erhöhung der Probentemperatur zu vermeiden, sind solche Geräte mit einem Kühlungssystem ausgestattet.

Aufgrund folgender Nachteile weisen diese Geräte einen relativ niedrigen Konzentrationsfaktor auf:

- Dieses Spiegelsystem kann nur die direkte Strahlung konzentrieren.
- Der Anteil der konzentrierten Strahlung nimmt ab je kürzer die Wellenlänge ist.
- Der Reflexionsfaktor des Spiegels kann nie 100% erreichen.
- Durch Kühlung der Proben werden diese schneller getrocknet.

### 2.2.5 Belichtung unter künstlichen Bedingungen

Zur Beschleunigung der Untersuchung der Lichtechtheit wird der Test unter geregelten Bedingungen zusammen mit einem Satz von Blauwolle-Lichtechtheitstypen mit einem künstlichen Licht durchgeführt. Die Proben und die Lichtechtheitstypen werden auch hier mit einer lichtundurchlässigen Maske abgedeckt. Die Bewertung der Proben ist durch Anwendung der Blauwolle-Lichtechtheitstypen, des Graumaßstabs oder eines Messgerätes möglich.

Die Untersuchung der Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates im Labor ist nicht so einfach. Man versucht den Effekt der Belichtung mit Sonnenstrahlung über mehrere Jahre in einer kurzen Zeit zu simulieren. Im Automobilbereich ist dies sehr schwer, da das Ausbleichen der Farbe aus einer Kombination von UV-Strahlung, Wärme und Feuchte resultiert [18].

Die Klimafaktoren, die bei der Belichtung simuliert werden, sind Bestrahlungsstärke, Oberflächentemperatur und Feuchte. Diese Faktoren sind reproduzierbar und der Test ist schnell sowie standort- und klimaunabhängig durchführbar. Durch Erhöhung der Beanspruchung (Bestrahlungsstärke, Oberflächentemperatur oder Feuchte) kann es zur Beeinträchtigung der Korrelation zwischen der Belichtung unter natürlichen Bedingungen und der Belichtung unter künstlichen Bedingungen kommen. Im Labor können Schäden eintreten, die unter natürlichen Bedingungen nie passiert wären. Bei der Festlegung der künstlichen Bedingungen sind die Bestrahlungsstärke, die Oberflächentemperatur und die Umgebungsluft von besonderer Bedeutung [34].



## Auswahl der Bestrahlungsquelle

Die Globalstrahlung besteht aus direkter und diffuser Sonnenstrahlung, die auf einer horizontalen Fläche auftrifft (Abbildung 29). Die gesamte Bestrahlung, insbesondere im UV-Bereich, ändert sich je nach Ort, Jahreszeit, Wetter und Einstrahlwinkel (Abbildung 30). Obwohl der Bereich ( $\lambda < 380 \text{ nm}$ ) nicht mehr als 4-6 % der Energie der Globalstrahlung ausmacht, ist dieser für das Ausbleich-Verhalten sehr bedeutend [34], [35].

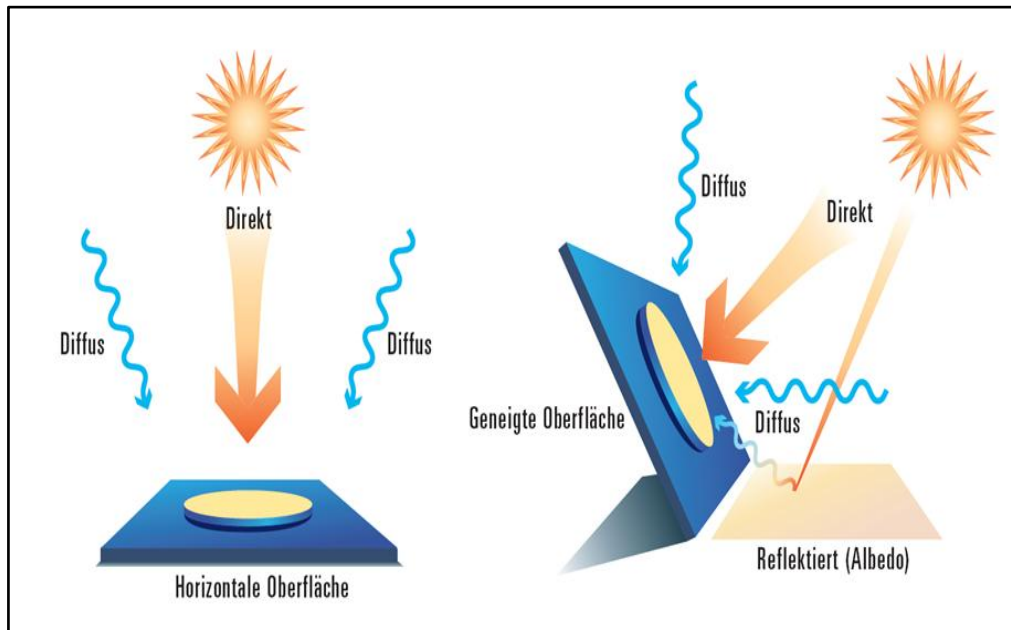


Abbildung 29: Darstellung der direkten, diffusen und reflektierten Sonnenstrahlung, die auf einer Fläche auftrifft [21]

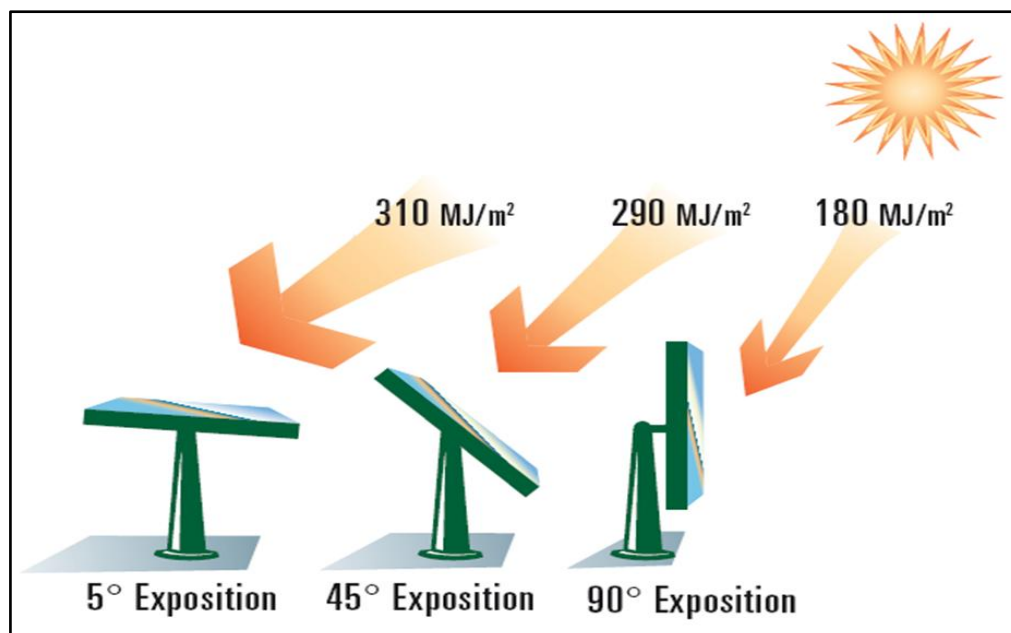


Abbildung 30: Einfluss des Einstrahlwinkels auf die Bestrahlungsdosis  $H$  [ $\text{MJ/m}^2$ ] des Sonnenlichtes im Bereiches 275-385 nm über ein Jahr, Süd-Florida [21]

An dieser Stelle ist es sinnvoll, ein paar Begriffe zu definieren:

- Die Strahlungsleistung  $\Phi$  in [W]: ist die Energie der Strahlung  $Q$ , die von einer Bestrahlungsquelle in Zeiteinheit  $t$  abgegeben wird (Gl. 4).

$$\Phi = Q/t \quad \text{Gl. 4}$$

- Die Bestrahlungsstärke  $E$  [W/m<sup>2</sup>]: ist die Strahlungsleistung  $\Phi$ , die auf einer Fläche  $f$  auftrifft (Gl. 5).

$$E = \Phi/f \quad \text{Gl. 5}$$

- Die Bestrahlungsdosis  $H$  [J/m<sup>2</sup>]: ist die Energie einer Strahlung (mit Bestrahlungsstärke  $E$ ), die in einer bestimmten Zeit  $t$  auf die Flächeneinheit auftrifft. Dies wird häufig *Dosis* genannt (Gl. 6).

$$H = \int_{t_1}^{t_2} E \cdot dt \quad \text{Gl. 6}$$

Die Bestrahlungsquelle soll so genau wie möglich die Globalstrahlung der Sonne simulieren, um die Beeinträchtigung der Proben oder das Eintreten von Effekten, die in der Realität nicht passieren, zu vermeiden. Die bei Belichtungsanlagen meist angewendeten Lichtquellen werden bei [21], [34], [38] ausführlich beschrieben.

In der Entwicklungsphase in den zwanziger Jahren wurde ein **Kohlebogenstrahler** benutzt, um die Auswirkung des Sonnenlichts auf gefärbte Textilien zu simulieren. Für die Brennstäbe ist eine Sauerstoff-Mangelatmosphäre erforderlich, deshalb werden diese in einer Pyrex-Glocke eingeschlossen. Diese Glocke ermöglicht zusätzlich eine gewisse optische Filterung.

Unter 310 nm bestrahlt diese Quelle sehr wenig, während es bei 358 nm und 386 nm zwei intensive Spitzen gibt. Die Bestrahlungsstärkeverteilung dieser Quelle ähnelt kaum der Verteilung der Globalstrahlung des Sonnenlichts (Abbildung 31). Solche Strahlen können im Vergleich zum Sonnenlicht völlig andere Reaktionen auslösen. Deshalb ist die Simulation der Belichtung im Freien kaum realisierbar.

Erst in den dreißiger Jahren gab es einen Sonnenlicht-Kohlebogen. Diese Bestrahlungsquelle simuliert die Globalstrahlung im VIS-Bereich besser als der geschlossene Kohlebogen (Abbildung 31). Die über einen Cerex-Filter optisch gefilterte Strahlung weist allerdings höhere Emissionen im UV-Bereich unter 300nm auf als das Sonnenlicht. Trotz dieses Nachteils wird diese Bestrahlungsquelle bei ISO 4892-4 für Kunststoffe, ASTM G152 und ASTM G153 für nichtmetallische Werkstoffe bis heute verwendet. Durch Anwendung des passenden Filtersystems kann mit dieser Quelle das Spektrum hinter einem 3mm-Fensterglas simuliert werden.

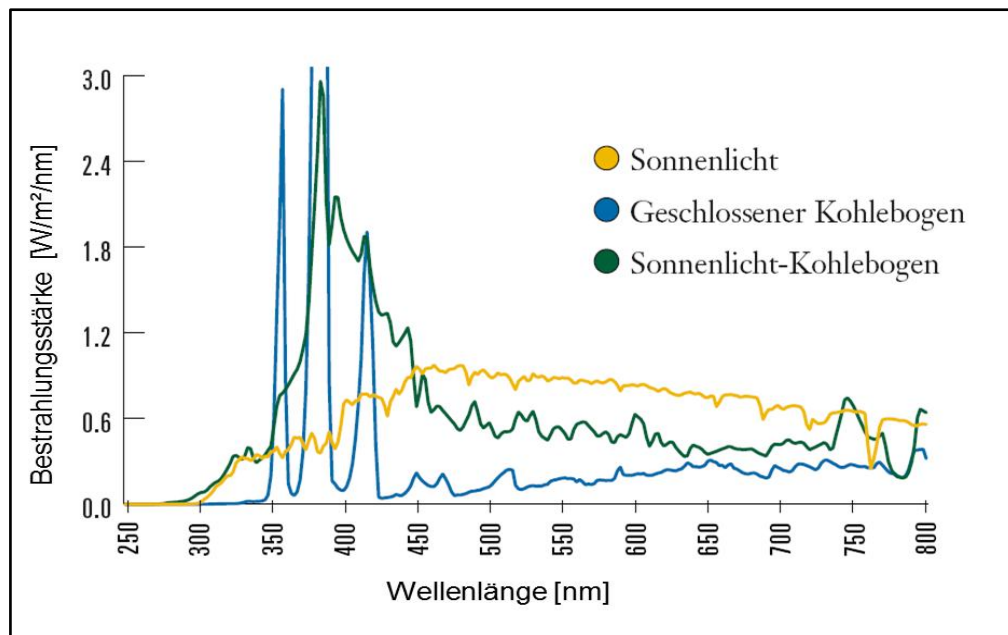


Abbildung 31: Spektrale Leistungsverteilung eines geschlossenen Kohlebogens und eines Sonnenlicht-Kohlebogens im Vergleich zur Globalstrahlung der Sonne (Miami 26° Süd direkt) [21]

In den fünfziger Jahren wurde ein Laborgerät mit **Xenon-Strahler** eingeführt. Hierbei handelt es sich um Entladungslampen. Das abgeschlossene Quarzrohr ist mit Xenon-Gas gefüllt. Die Strahlung dieser Quelle kann die Globalstrahlung im UV/VIS-Bereich gut simulieren, wenn das richtige Filtersystem verwendet wird. Xenon-Strahler produzieren eine hohe Wärmeenergie, deshalb ist die Abkühlung mit Wasser oder Luft erforderlich. Dies hat keinen Einfluss auf die spektrale Leistung des Strahlers, es ist aber ein spezielles Filtersystem nötig.

Nach der Filterung weist das Spektrum ein paar Spitzen im IR-Bereich 800-1000 nm auf, was aber für viele Anwendungen kein Problem ist (Abbildung 32). Bei großen Anlagen (Bestrahlung von Fahrzeugen) führt die Abführung der Wärmeenergie zu technischen Problemen. Deshalb werden die Xenon-Strahler durch Metallhalogenidstrahler ersetzt.

Auch die **Metallhalogenidstrahler** gehören zu den Entladungslampen. Obwohl solche Lampen als Tageslicht-Quellen bezeichnet werden, können diese das Sonnenlicht nur wenig simulieren (Abbildung 33). Deshalb wird das Spektrum dieser Quellen zur Simulation des Sonnenlichts mit einem Filtersystem angepasst.

Die Metallhalogenidstrahler zeichnen sich durch eine hohe Lichtausbeute ( $100 \text{ lm/W}$ ), Farbtemperatur ( $5500\text{-}6000 \text{ K}$ ) und hohe Leuchtdichte ( $30 \text{ Kcd/cm}^2$ ) aus. Aufgrund der hohen Lichtausbeute sind solche Lampen für große Anlagen geeignet (Automobilindustrie).

Verschiedene **Fluoreszenz-Strahler** stehen zur Verfügung, die einzigartige Spektren besitzen. Sie haben eine hohe Strahlungsausbeute, aber eine niedrige Strahlungsdichte. Deshalb ist die Erzeugung einer hohen Bestrahlungsstärke eher nicht realisierbar. Die UVA-Lampen verfügen über eine Spitze bei 340 nm und senden keine Strahlung unter der UV-Kante des Sonnenlichts aus, während die UVB-Lampen eine Spitze bei 313 nm haben und kaum das Sonnenlicht im UV-Bereich simulieren (Abbildung 34).

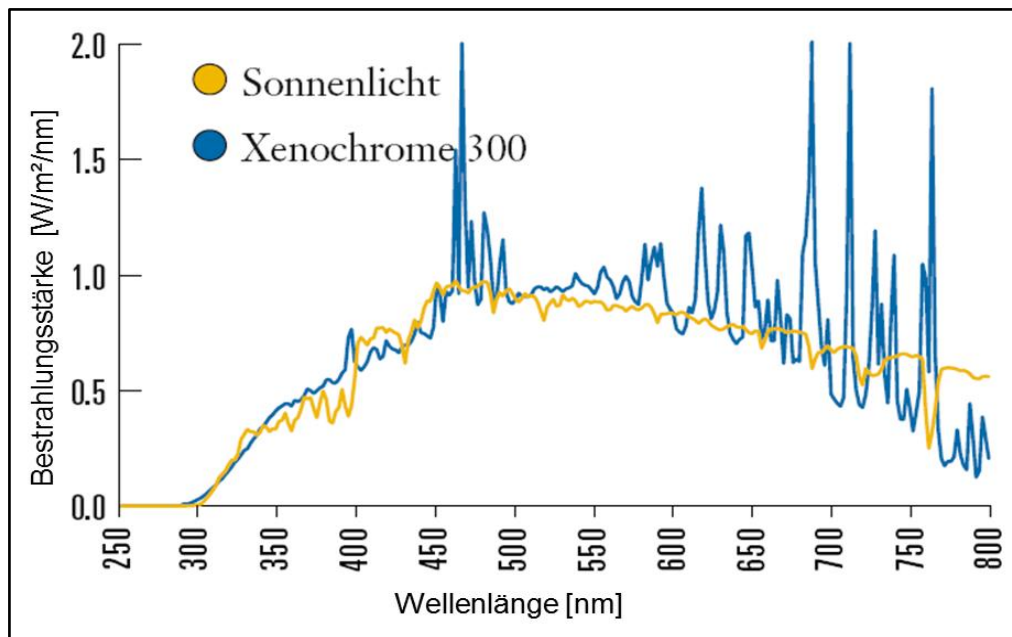


Abbildung 32: Spektrale Leistungsverteilung eines gefilterten, mit Luft gekühlten Xenonstrahlers (Xenochrome 300) im Vergleich zur Globalstrahlung der Sonne (Miami 26° Süd direkt) [21]

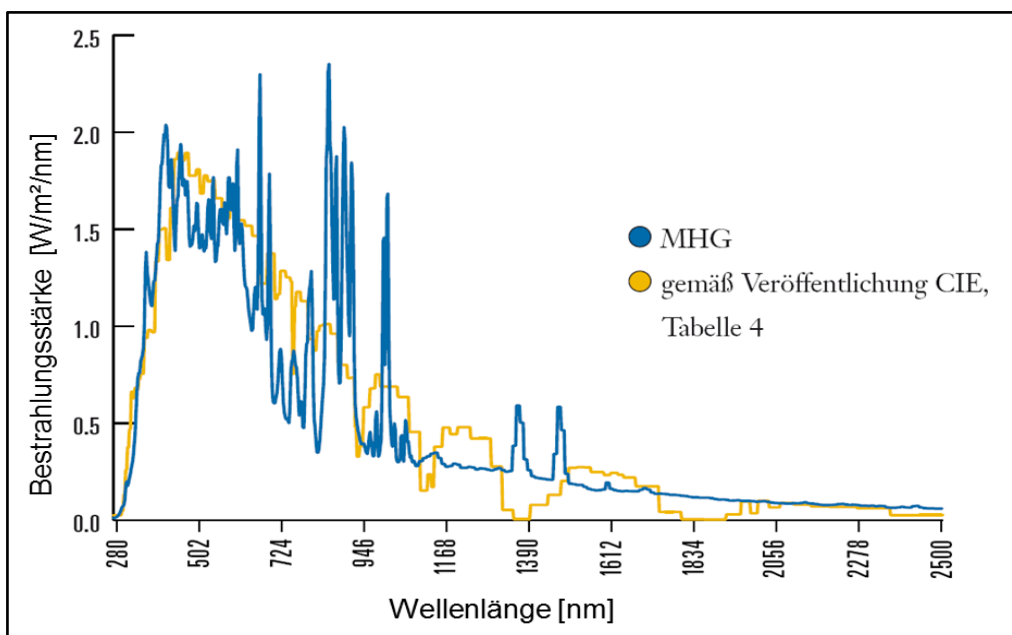


Abbildung 33: Spektrale Leistungsverteilung eines gefilterten Metallhalogenidstrahlers im Vergleich zur Globalstrahlung der Sonne gemäß CIE Nr.85, Tabelle 4 [21]

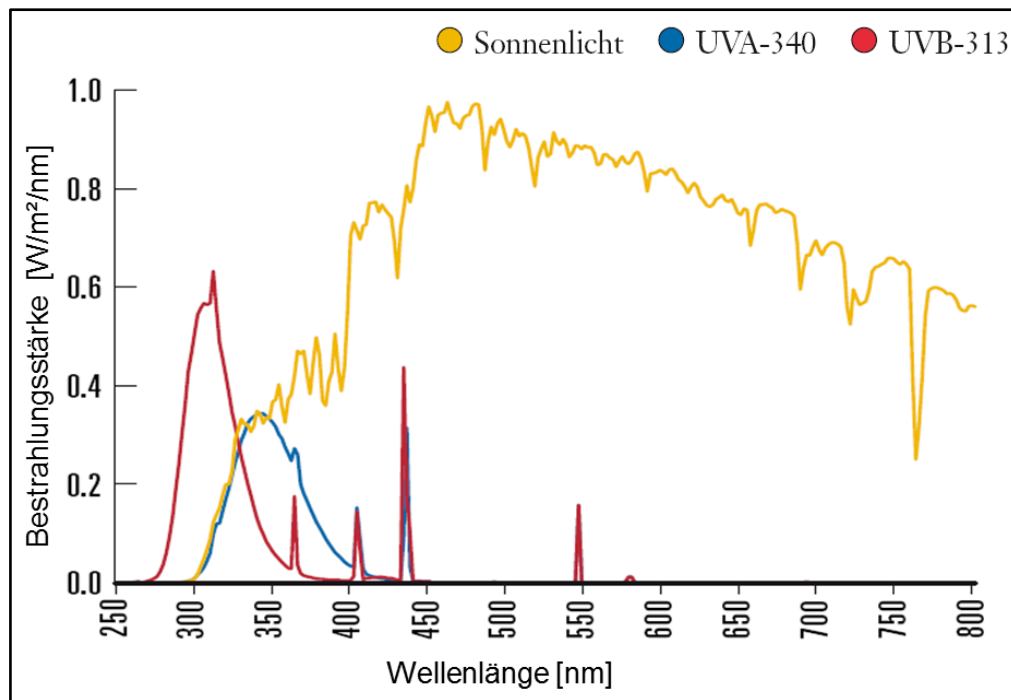


Abbildung 34: Spektrale Leistungsverteilung eines Fluoreszenzstrahlers im Vergleich zur Globalstrahlung der Sonne (Miami 26° Süd direkt) [21]

Die UV-Lampen werden zum Vergleich der Werkstoffe unter Sonderbedingungen (Effekt der UV-Stabilisatoren) und nicht zur Simulation der Einflüsse des Sonnenlichts eingesetzt.

Als Zusammenfassung wird die spektrale Leistungsverteilung der verschiedenen Lichtquellen im Vergleich zur Globalstrahlung in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Darstellung der spektralen Leistungsverteilung verschiedener Lichtquellen;  
(a): Borosilikat innen/außen [38]

Bereich der Wellenlänge	Sonnenlicht	6500-W Xenon (a)	Sonnenlicht Kohlebogen	Fluoreszenz
<300 nm	0,01	0,01	0,2	14,0
300-340 nm	1,6	1,5	2,0	70,0
340-400 nm	4,5	5,0	11,0	13,0
<400 nm	6,1	6,5	13,2	97,0
400-750 nm	48,0	51,5	32,0	3,0
>750 nm	46,0	42,0	55,0	0,0
>400 nm	94,0	93,5	87,0	3,0

## Oberflächentemperatur

Die Temperatur beschleunigt nicht nur die Fotoabbaureaktion, sondern löst andere Abbaureaktionen ab, die unter niedrigen Temperaturen nicht passieren können. Eine extreme Erhöhung der Temperatur kann zu Änderungen in den Proben führen, die unter normalen Bedingungen nicht eintreten würden. Der Einfluss dieser Parameter ist ausführlich in [21], [34], [36], [41] beschrieben.

Bei der Untersuchung der Lichtechtheit ist die Oberflächentemperatur wichtiger als die Umgebungstemperatur. Das Textilmaterial absorbiert die Energie der Strahlen, die von der Bestrahlungsquelle abgegeben werden. Der Rest wird reflektiert und weitergeleitet. Die absorbierte Energie wird in Wärmeenergie umgewandelt, dies führt zur Erhöhung der Oberflächentemperatur.

Dieser Effekt ist stark verbunden mit der Farbe des belichteten Substrates. Dunkle Farben absorbieren mehr Energie (Schwarz bis 90 %) als helle Farben (Weiß bis 20 %), deshalb ist deren Oberflächentemperatur, unabhängig von irgendwelchen anderen Faktoren, höher (Abbildung 35).

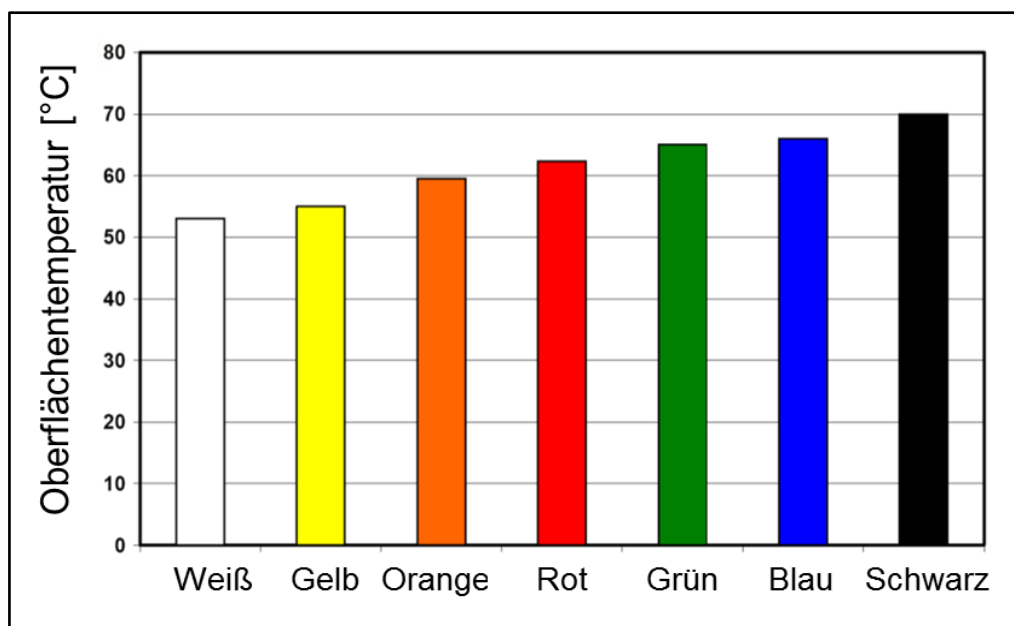


Abbildung 35: Änderung der Oberflächentemperatur von farbigen Blechen je nach Farbton unter den Belichtungsparametern (45 °C Probenraumtemperatur, 0,55 W/m<sup>2</sup> bei 340 nm) [21]

Die Wärmeleitfähigkeit der Luft steigt sehr schnell mit zunehmender Luftfeuchte, deshalb führt hohe Feuchte nicht nur zum fotochemischen Abbau der Farbmoleküle sondern auch zur Erhöhung der Oberflächentemperatur. Das Textilmaterial an sich absorbiert, reflektiert, emittiert und/oder leitet die Energie der UV/VIS/IR-Strahlen unterschiedlich weiter. Deshalb weisen solche Materialien unterschiedliche Oberflächentemperaturen auf.

Steigende Temperatur führt zur Erhöhung der Mobilität der Moleküle und deren Reaktivität. Die Diffusion von Sauerstoff, Feuchte und Luftverschmutzung steigt. Die durch eine fotochemische Reaktion gebildeten freien Radikale werden aktiver und greifen die Farb- und Materialmoleküle an.

Wenn alle Faktoren konstant bleiben, während die Temperatur etwa 10°C steigt, wird der Ausbleich-Vorgang um etwa 10% beschleunigt [36]. Die Erhöhung der Temperatur führt nicht nur zur Beschleunigung des Fotoabbaus, sondern in manchen Fällen zur Änderung des Abbaumechanismus.

Bei den Laborgeräten wird die Belichtungstemperatur über die Oberflächentemperatur geregelt. Dies wird aber nicht direkt an den Proben gemessen, sondern durch Messung der Oberflächentemperatur der Schwarz/Weiß lackierten oder beschichteten Metallplatten.

Die Messung erfolgt entweder durch Berührungsthermometer (Stand der Technik) oder kontaktlose Strahlungsthermometer. Bei der Regelung der Temperatur unterscheidet man je nach der Hersteller zwischen Schwarz-/Weißtafeltemperatur (BPT/WPT) und Schwarz-/Weißstandardtemperatur (BST/WST). Die Schwarz-/Weißstandardthermometer verfügen im Vergleich zum Schwarz-/Weißtafelthermometer über eine Isolierung auf der Rückseite (Abbildung 36) und weisen deshalb bei gleicher Beanspruchung höhere Temperaturen auf (Abbildung 37).

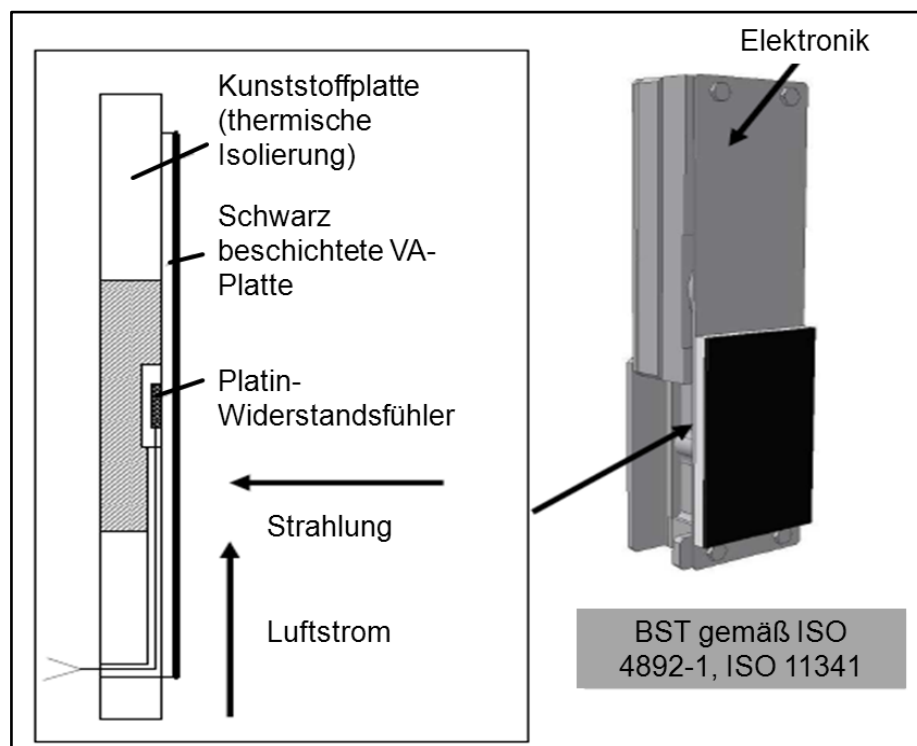


Abbildung 36: Aufbau des Schwarzstandardthermometers ausgerüstet mit einer Kunststoffplatte, welche die Isolierung gewährleistet [21]

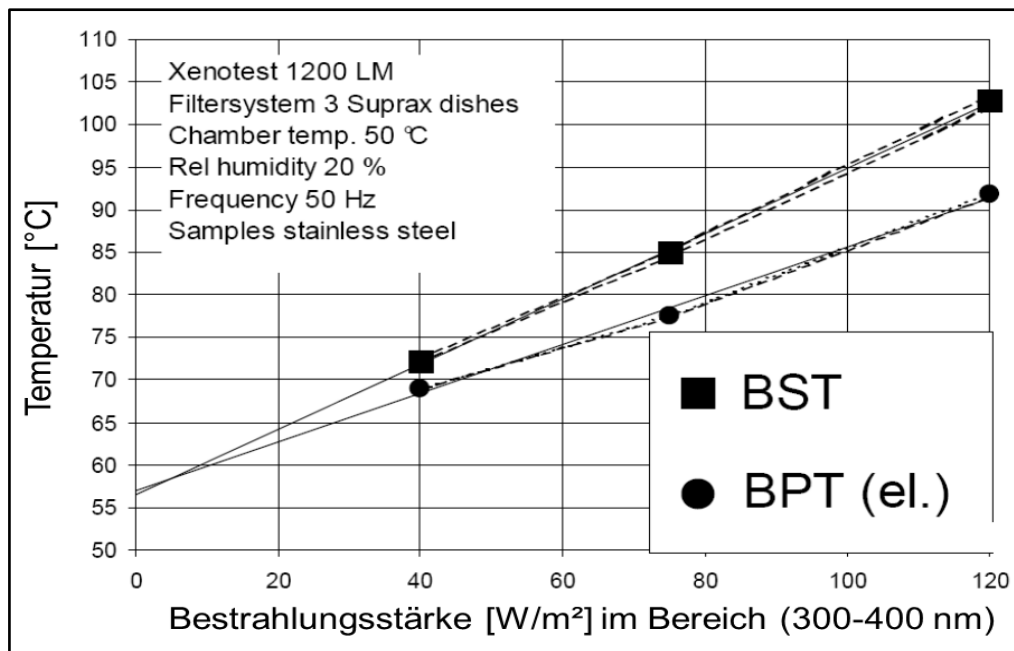


Abbildung 37: Der Temperaturunterschied (BST und BPT) gemessen unter den gleichen Beanspruchungen mit Schwarzstandard-/Schwarztafelthermometer [21]

## Luft der Umgebung

Jede Komponente, die sich in der Luft der Umgebung befindet, beeinflusst die fotochemische Abbaureaktion. Die wichtigsten Komponenten, die man bei der Untersuchung der Lichtechtheit beachten muss, sind Sauerstoff, Feuchte und die Luftverschmutzung.

Wie schon erwähnt, wird durch die Absorption der Energie der einfallenden Strahlung die Reaktivität der Farbmoleküle erhöht. Sie reagieren mit Sauerstoff, was zur Änderung der Konstruktion der Moleküle führt. Das Ausbleichen der Farbmoleküle kann im Vakuum oder in einem Inertgas stattfinden, aber langsamer als in der Luft [36], [38].

Der Einfluss der Luftfeuchte auf die Lichtechtheit der Proben bei der Anwesenheit von Sauerstoff ist nicht nur beschränkt auf die Änderung der mechanischen Eigenschaften des Materials durch Diffusion der Wassermoleküle im Material, sondern begünstigt auch die Fotoabbaureaktion [53].

Der Effekt der Feuchte ist nicht nur von der Strahlung sondern auch von der Art des Farbmittels und des Polyestersubstrates abhängig. Er ist mit der Temperatur, Strahlung und Anwesenheit von Sauerstoff und anderen Luftverschmutzungen verbunden, sodass durch eine fotochemische Reaktion Wasserstoffperoxide gebildet werden. Solche Peroxide führen nicht nur zum Abbau der Farbmoleküle, sondern auch zum Abbau des Polymermaterials [34], [36], [38].



Die Luftverschmutzung führt zur Beschleunigung des Ausbleich-Vorgangs. Die wichtigsten Komponenten, die dazu gehören, sind Schwefeldioxide, Stickstoffoxide und Ozon [34], [36].

Während die Azofarbstoffe einem Reduktions-Fotoabbau durch Schwefeldioxide unterliegen, führen die Stickstoffoxide zur Oxidation der Anthraquinon-Farbstoffe. Da Polyestersubstrate solche Oxide unterschiedlich absorbieren, ist ihre Wirkung auf den fotochemischen Abbau der bedruckten oder gefärbten Substrate ebenfalls unterschiedlich. Als Folge einer fotochemischen Reaktion zwischen Sauerstoff und Oxiden wird Ozon gebildet, das die Farbmoleküle attackiert [34], [36].

### 2.2.6 Korrelation zwischen Untersuchungen im Freien und im Labor

Die **Korrelation** beschreibt in diesem Fall die Übereinstimmung der Ergebnisse unterschiedlicher Testverfahren. Vor der Erstellung des Testmodus ist es wichtig, folgendes zu wissen:

- Wo wird das Substrat angewendet (innen oder außen)?
- Mit welchem Licht wird es belichtet (Sonnenlicht oder künstliches Licht)?
- Ist die Belichtung direkt oder indirekt?
- Wie lang ist die Belichtungsperiode?
- Ist das Substrat durch Wind, Wärme, Regen oder Luftverschmutzung belastet?  
Wenn ja, wie viel?

Wenn man das Anwendungsgebiet des Produktes richtig charakterisiert hat, kann man den richtigen Testmodus so erstellen, dass die Ergebnisse eine gute Korrelation mit einer Bestrahlung im Freien aufweisen. Die Korrelationsfaktoren sind spezifisch und von Material, Farbe und Belichtungsparameter abhängig, es gibt keinen universellen Korrelationsfaktor. Die Abweichung der spektralen Leistungsverteilung des Strahlers im Labor zu der Globalstrahlung sowie die Abweichung der Bestrahlungsstärke, Probentemperatur und anderer Faktoren wie Luft- und Wasserqualität führen zur Beeinträchtigung der Korrelation.

Eine **Beschleunigung** des Tests durch Anwendung der falschen Bestrahlungsstärkeverteilung (insbesondere im UV-Bereich), zu hoher Bestrahlungsstärke oder höherer Probentemperatur reduziert die Übereinstimmung der Messergebnisse. Deshalb ist es zwingend erforderlich, die richtigen Testbedingungen zu nutzen. Als Beispiel wird hier die Berechnung der Beschleunigung durch Erhöhung der Bestrahlungsstärke aufgeführt [21], [37]:

Die Bestrahlungsdosis  $H_\lambda$  wird in  $[MJ/m^2]$  oder  $[kJ/m^2]$  angegeben. Die verbrauchte Zeit  $t$ , die nötig ist, um eine Bestrahlung  $H_\lambda$   $[kJ/m^2]$  mit einer Bestrahlungsstärke  $E_\lambda$

[W/m<sup>2</sup>] zu erreichen, ist in der Gl. 7 errechnet [21]. Der Beschleunigungsfaktor  $f$  lässt sich wie folgt ermitteln, sodass 8760 der Anzahl der Stunden pro Jahr entspricht:

$$t[h] = \frac{H_{\lambda} \left[ \frac{kJ}{m^2} \right]_{\text{bei } 340 \text{ nm}}}{E \left[ \frac{W}{m^2} \right]_{\text{bei } 340 \text{ nm}} \times 3,6}, \quad f = \frac{8760 [h]}{t[h]} \quad \text{Gl. 7}$$

Wenn die Bestrahlungsstärke des Gerätes bei 340 nm geregelt ist, kann diese im gesamten UV-Bereich durch folgende Annäherung umgerechnet werden [21].

$$10 [kJ/m^2]_{\text{bei } 340 \text{ nm}} \cong 1 [MJ/m^2]_{\text{bei } (295-385) \text{ nm}} \quad \text{Gl. 8}$$

Die durchschnittliche Bestrahlung im Bereich (295-385 nm) in Florida bei 26° über ein Jahr beträgt 280 MJ/m<sup>2</sup>. Nehmen wir an, dass die Bestrahlungsstärke des Testgeräts (0,35 W/m<sup>2</sup>)<sub>340nm</sub> beträgt [21]:

$$\frac{2800 [kJ/m^2]_{\text{florida}}}{0,35 \cdot 3,6 [kJ/m^2]_{\text{Testgerät}}} = 2222 [h] \quad \text{Gl. 9}$$

$$f = \frac{8760 [h]}{2222 [h]} \approx 4 \quad \text{Gl. 10}$$

Dies zeigt, dass die Probe nur über die Bestrahlung 4 mal stärker belastet wird [21].

Neben Bestrahlungsstärke, spektraler Leistungsverteilung, Feuchte und Temperatur ist das Ausbleichen der Farbmoleküle vom Textilmaterial, der Zusammensetzung der Farbmoleküle und dem Farbtönen abhängig (Tabelle 4). Deshalb verfügen die Laborgeräte, abhängig von Textilmaterial und Farbtönen, über unterschiedliche Korrelationskonstanten. Eine Vorhersage zur Lebensdauer einer Probe ist sehr schwierig. Laboruntersuchungen bieten eine sehr effiziente Methode zum Vergleich der Lichteinheit verschiedener Proben [21].

Eine sehr hilfreiche Methode zur Bewertung der Übereinstimmung von Ergebnissen im Freien und im Labor ist es, die relative Rangordnung nach Pearson  $r_p$  zu berechnen. Der Wert des Koeffizienten  $r_p$  liegt im Bereich -1.0 bis 1.0, sodass 1.0 eine perfekte, 0 eine zufällige und -1.0 eine schlechte Korrelation bedeutet [21], [39]:

$$r_p = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{Gl. 11}$$

mit:  $x_i, y_i$  : die Messwerte,  $\bar{x}, \bar{y}$  : arithmetischen  
Mittelwerte der Messwerte  $x_i, y_i$ ,  
 $n$  : Anzahl der Messwerte

Die untersuchten Proben in der Tabelle 4 zeigen eine gute Korrelation zwischen der Belichtung im Freien und im Labor ( $r_p=0,63$ ). Die Lichtechtheit ist vom Farbton (Polyester Blau/Grau und Nylon Beige/Grau), dem Bedruckstoff und dem Farbmittel (Polyester Grau und Nylon Grau) sowie vom Belichtungsort abhängig.

Tabelle 4: Die Korrelation zwischen Belichtung im Freien (ein Jahr hinter Fensterglas) und Belichtung im Labor (hinter Fensterglas Super Xenon, 32-Zyklus/eine Woche; 150 W/m<sup>2</sup>, BPT=73 °C)(ergänzt um  $r_p$ ) [37]

Material	Farbstoff	Farbe	$\Delta E^*_{ab}$ Belichtung im Freien	$\Delta E^*_{ab}$ Belichtung im Labor	$r_p$
Polyester	Disperse	Blau	3,6	3,5	0,63
Polyester	Disperse	Weinrot	6,9	6,5	
Polyester	Disperse	Grau	4,7	5,0	
Nylon	Metallkomplex	Beige	4,1	3,9	
Nylon	Metallkomplex	Grau	6,25	7,5	
Polyester/ Nylon	Disperse+ Metallkomplex	Grau	9,65	5,8	

### 2.2.7 Spezielle Textilien für Automobile

Durch den weltweiten Wettbewerb der Automobilhersteller ist die Lebenserwartung an die Autobauteile sehr hoch. Eine vierjährige Garantie ist heutzutage Standard, manche Hersteller bieten sogar eine siebenjährige Garantie an. Aus diesem Grund sollen nicht nur die mechanischen Teile diese Garantie-Anforderungen erfüllen sondern auch die Textilien, die im Innenraum eingesetzt werden. Die Sicherheitsgurte sollen über die Nutzungszeit des Fahrzeugs nicht nur die technischen Eigenschaften beibehalten sondern auch gut aussehen. Die Farbe der Textilien soll der Farbe der anderen Bauteile im Innenraum und auch im Außenbereich angepasst sein. Änderungen der Farbe bei der Produktion oder beim Ausbleichen werden schnell erkannt, da das menschliche Auge sehr sensibel auf relative Farbunterschiede reagiert [18], [39], [43].

Verschiedene Organisationen beschäftigten sich seit vielen Jahren mit den Themen Standardisierung und Entwicklung der Testverfahren für Automobil-Textilien. Neben der „International Organisation for Standardization *ISO*“ sind in Europa zum Beispiel „Deutsches Institut für Normung *DIN*“ und „British Standards Institut *BSI*“, in Amerika „American Association of Textile Chemists and Colorists *AATCC*“, „American Society for Testing and materials *ASTM*“ und „Society of Automotive Engineering *SAE*“ mit diesem Thema beschäftigt.

Viele Hersteller, besonders die Automobilhersteller, haben eigene Anforderungen und dafür eigene Testverfahren entwickelt. Die Textilien sollen nicht nur leicht und billig sein, sondern auch alle gewünschten Eigenschaften erfüllen. Neben den hohen Anforderungen der Automobilindustrie an die Homogenität der Farbe, die Wiederholbarkeit des Motivs, die Abriebfestigkeit, Schweißechtheit, Reibechtheit, Bruchkraft, Bruchdehnung, Feuerfestigkeit, Reinigungsfähigkeit und andere Eigenschaften, ist die Lichtechtheit der bedruckten oder gefärbten Textilien sehr relevant, da diese Eigenschaft alle anderen, besonders die mechanischen Eigenschaften, im Gebrauch mehr oder weniger beeinflusst [18], [39], [43].

Welche Anforderungen es gibt und wie Textilien getestet werden ist natürlich von der Anwendung abhängig, da die Belastungen im Innenraum variieren. Die Sitzbezüge unterliegen einer hohen Belastung durch Abrieb und Strahlung, während die Bezüge des Kofferraums oder der Decke weniger bestrahlt werden. Die Temperatur im Innenraum variiert von unter 0°C im Winter bis zu über 120°C im Sommer (abhängig vom Ort), die Luftfeuchtigkeit schwankt von 0-100 %. Die Abbildung 38 und die Tabelle 5 zeigen die Schwankungen der Bestrahlungsdosis der Textilien im Innenraum eines Fahrzeugs verbunden mit dem Anwendungsbereich über einen sommerlichen Tag [18], [39], [43].

Bei der Ausstattung des Innenraums eines Fahrzeugs werden echtes Leder, synthetisches Leder oder synthetische Fasern eingesetzt. Mehr als 90% der Textilien sind auf Polyesterbasis gefertigt, da Polyester die hohen Ansprüche der Lichtechtheit und Abriebfestigkeit am besten erfüllt [43].

Tabelle 5: Bestrahlungsdosis im Innen- und Außenraum eines Fahrzeugs (Positionen 1, 2, 3, 4) gemessen im Bereich 300-400 nm in kJ/m<sup>2</sup> [37]

Position	07:00	08:00	09:00	10:00	11:00	12:00	13:00
Vordersitz (1)	5.0	11.3	29.9	15.5	6.7	5.3	5.0
Rücksitz (2)	29.7	47.5	59.4	62.0	60.7	31.1	35.3
Dach (innen) (3)	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.1	0.1
Dach (außen) (4)	2.3	130.0	164.3	181.3	186.5	92.2	97.0

Position	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00	Summe
Vordersitz (1)	4.60	5.8	2.4	1.4	0.2	93.1
Rücksitz (2)	40.3	33.0	14.0	10.0	2.2	425.2
Dach (innen) (3)	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.9
Dach (außen) (4)	109.5	88.9	38.1	26.7	5.8	1122.2

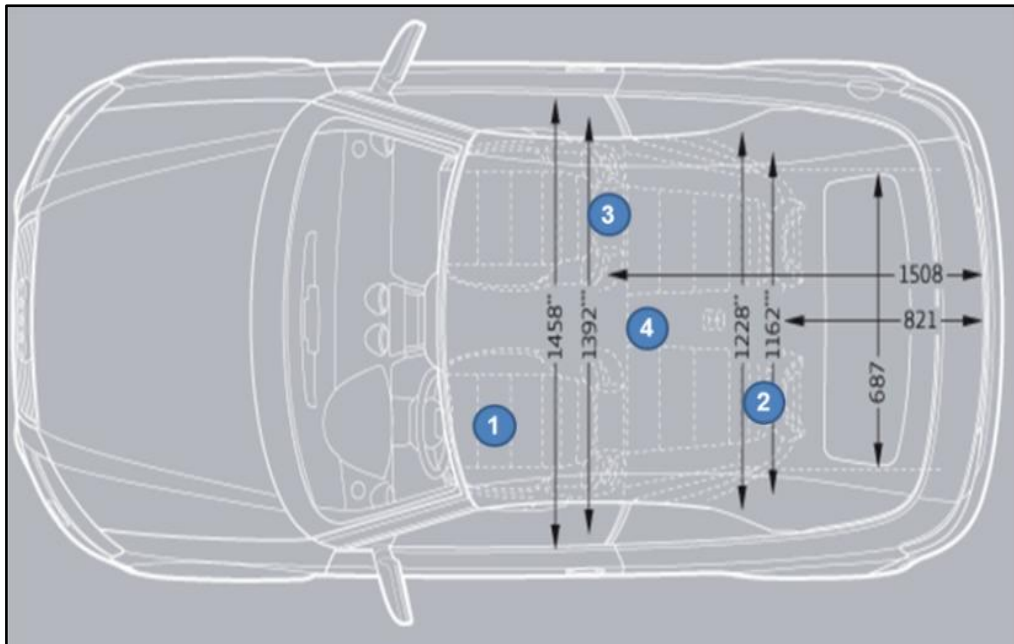


Abbildung 38: Darstellung der Messstellen im Innen- und Außenraum eines Fahrzeugs [43]

## 2.3 Bewertung des Farbunterschieds

Die Gebrauchseigenschaften eines mit Thermo-Sublimationstransferdruck bedruckten Polyestersubstrates sind von dem angewendeten Druckverfahren und den Transferbedingungen abhängig.

Die Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates wird durch den Vergleich der Farbänderung der belichteten und unbelichteten Flächen der Proben mit den Blauwolle-Lichtechtheitstypen oder den Graumaßstabfeldern beurteilt. Die Bewertung kann visuell unter bestimmten Normlichtarten und Beobachtungsbedingungen durchgeführt werden. Dies verlangt gesunde und trainierte Augen.

Eine alternative Beurteilungsmethode ist der Einsatz von Farbmessgeräten. Die Messergebnisse können mit dem Blauwolle-Lichtechtheitstypen oder dem Graumaßstab unter normierten Beleuchtungsbedingungen korreliert werden.

Zur Messung der Farbänderung kann man ein densitometrie- oder farbmimetrik-basierendes Verfahren anwenden.

### 2.3.1 Densitometrische Messung

Mit einem Densitometer wird die Farbdichte einer Druckfarbe gemessen. Über diesen Messwert lässt sich jede Änderung einzelner Druckfarben erkennen. Dieses Verfahren ist in [8], [12], [76], [93] ausführlich beschrieben.

Die einfallende Strahlungsintensität  $I_0$  wird durch die Absorption im Material auf die Strahlungsintensität  $I$  geschwächt. Die transmittierte Lichtstrahlung wird an der Grenzfläche zwischen der Farbschicht und dem Bedruckstoff reflektiert. Sie dringt wieder durch die Farbschicht und wird von Photoelementen aufgenommen. Die gemessene Lichtstrahlung enthält genügend Informationen über die Menge der Druckfarbe, die zur Bestimmung der Farbdichte benutzt werden können. Mit zunehmender Farbmenge sinkt der Reflexionsgrad und die Dichte steigt. Dies wird bei der Berechnung der Farbdichte durch den Kehrwert des Reflexionsgrades ( $1/R$ ) dargestellt. Um die nichtlineare Sehempfindlichkeit des menschlichen Auges nachzubilden, wird die Farbdichte  $D$  als Logarithmus des Kehrwertes  $\log(1/R)$  definiert:

$$D = \log(1/R) \quad \text{Gl. 12}$$

Die Dichte einer Druckfarbe wird mit der Dichte eines unbedruckten Bedruckstoffes (Papier oder Textilien) in Verbindung gesetzt. Der Reflexionsgrad vom Bedruckstoff wird bei der Dichtemessung auf 100 % ( $R=1$ ) festgelegt, der Dichtewert auf ( $D=0$ ). Die Anwesenheit von Druckfarbe reduziert den Reflexionsgrad und die Dichte nimmt zu.

Da mit dem Densitometer die gleiche Lichtquelle zur Messung der Farbdichte verschiedener Druckfarben CMY benutzt wird, werden Farbfiler eingebaut. Jeder Filter zeigt dort eine maximale Transmission, wo die gemessene Druckfarbe eine minimale Reflexion aufweist. Dafür werden Filter mit der Komplementärfarbe der gemessenen Druckfarbe eingesetzt.

Im Gegensatz dazu wird bei Messung von Schwarz keine spezielle Filterung benutzt. Ein Densitometer ist auch nicht mit speziellen Filtern zur Messung der Farbdichte von Sonderfarben ausgestattet. In diesem Fall wird der Filter, bei dem der höchste Wert der Farbdichte gemessen wird, eingesetzt. In Abbildung 39 ist ein detaillierter Aufbau eines Densitometers zu sehen.

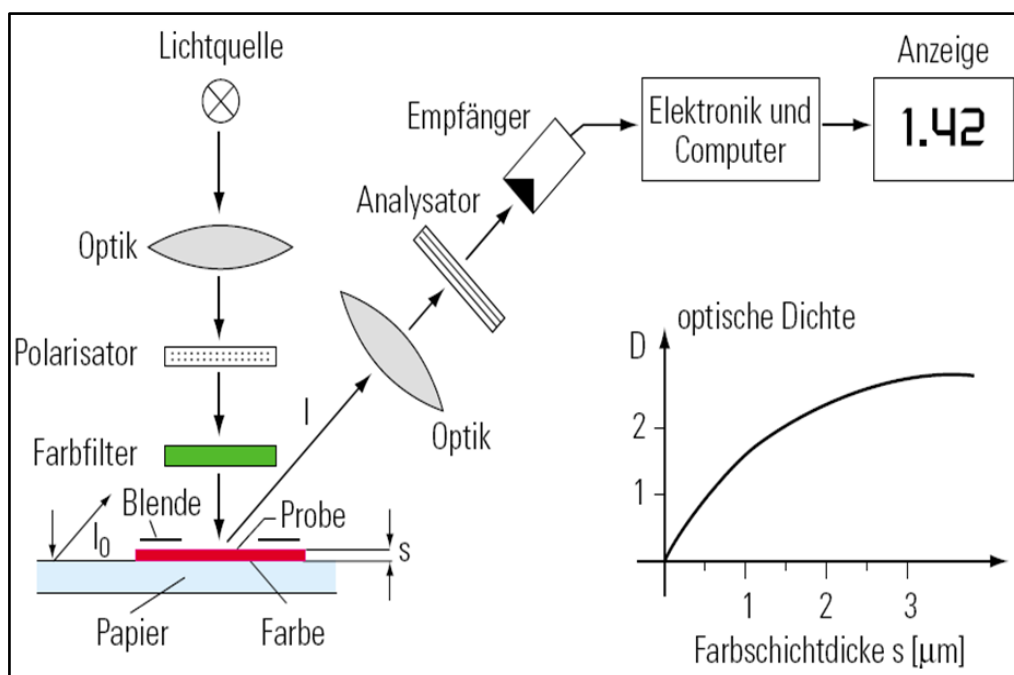


Abbildung 39: Darstellung des Aufbaus eines Densitometers zur Messung der Farbdichte [8]

Mit einem Densitometer ist es möglich, die Dichte von trockenen oder nassen Druckfarben zu messen. Bei der Trocknung der Druckfarben wird der Glanz geringer; nasse Druckfarben haben glatte und glänzende Oberflächen. Daher weisen nasse Druckfarben deutlich höhere Dichtewerte auf.

Bei der Messung der Farbdichte von nassen Druckfarben werden zwei gekreuzte lineare Polarisationsfilter im Densitometer eingebaut. Mit dem ersten Filter wird die Lichtstrahlung ausgerichtet. Durch die Reflexion an der Oberfläche der Farbschicht bleibt die Schwingungsrichtung ohne Veränderung. Der zweite Filter wird gegenüber dem ersten Filter um 90° gedreht, um die an der Oberfläche reflektierte Lichtstrahlung nicht durchzulassen und den Messwert nicht zu beeinträchtigen. Die ausgesendete Strahlung wird teilweise von der Farbschicht und dem Bedruckstoff reflektiert, ändert

dabei die Schwingungsrichtung und wird durch den zweiten Filter durchgelassen. Mit diesem Messverfahren können ähnliche Werte bei nassen und trockenen Druckfarben gemessen werden.

Densitometer sind farbenblind und liefern mit der Farbdichte ein relatives Maß für die Farbschichtdicke. Zwei identische Farbdichten bedeuten nicht unbedingt, dass beide gedruckten Druckfarben den gleichen Farbeindruck haben. Daher werden die Densitometer nur zur Prozesskontrolle eingesetzt.

### 2.3.2 Farbmetrische Messung

Die Messung der Farbdichte kann nur zum Vergleich von Farbänderungen eingesetzt werden, wenn gleiche Druckfarben auf gleichem Substrat gedruckt sind. Zum Vergleich verschiedener Druckfarben, die auf unterschiedliche Bedruckstoffe gedruckt sind, wird eine farbmetrische Messung durchgeführt. Mit diesem Messverfahren können auch Sonderfarben erfasst werden. Das Messverfahren wird in [8], [10], [15], [54], [55] ausführlich beschrieben.

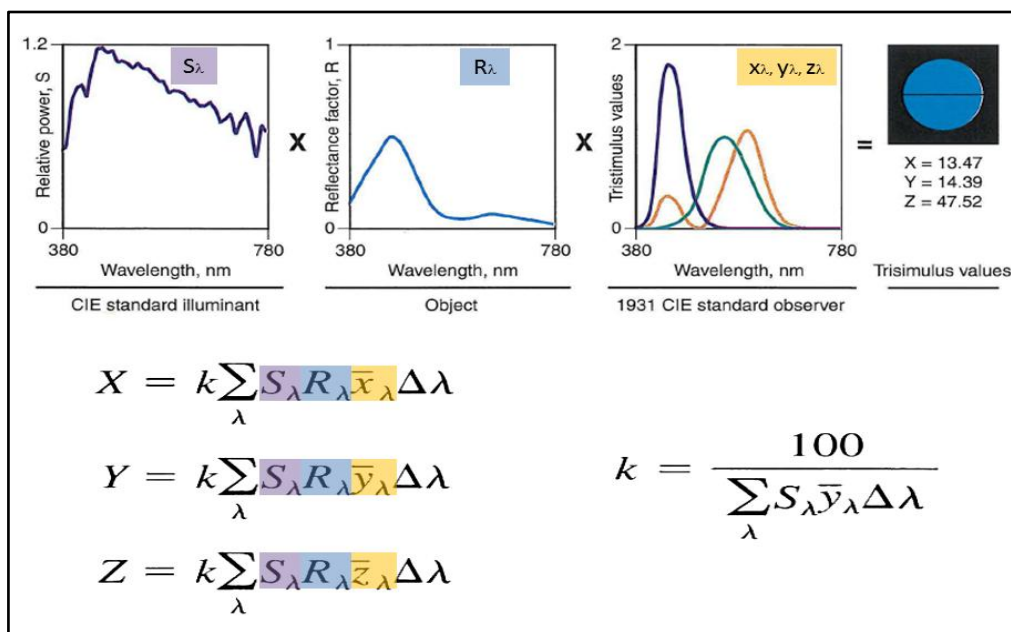


Abbildung 40: CIE-Normfarbwerte X,Y,Z abgeleitet von der Farbreizfunktion  $S_\lambda \cdot R_\lambda$  und CIE-Standardbeobachter-Funktionen [54]

Mit einem Spektralfotometer wird das Reflexionsspektrum im visuellen Bereich von ca. 380-780 nm aufgenommen. Die Abtastung erfolgt üblicherweise in 10 nm-Schritten. Der Wahrnehmungsprozess beruht auf physikalischen, physiologischen und psychologischen Effekten. Die Farbmetrie hat das Ziel, die Farben mit Maß und Zahl zu beschreiben. Wird eine Probe durch eine Lichtquelle mit einer spektralen Leistungsverteilung  $S_\lambda$  beleuchtet, wird diese Strahlung von der Probe reflektiert  $S_\lambda \cdot R_\lambda$ . Die auf die Netzhaut des Auges einfallende reflektierte Lichtstrahlung (der



sogenannte Farbreiz) führt zur Anregung der Zapfen und Stäbchen. Diese wandeln das Reizsignal in ein Farbvalenzsignal  $S_\lambda \cdot R_\lambda \cdot \bar{x}_\lambda$  um, welches vom Gehirn verarbeitet wird (Abbildung 40).

Bei einem Farbmessgerät wird das gemessene Reflexionsspektrum mit den CIE-Standardbeobachter-Funktionen  $\bar{x}_\lambda$ ,  $\bar{y}_\lambda$ ,  $\bar{z}_\lambda$  gewichtet und die CIE-Normfarbwerte X, Y, Z werden berechnet (Abbildung 40).

Die CIE-Standardbeobachter-Funktionen  $\bar{x}_\lambda$ ,  $\bar{y}_\lambda$ ,  $\bar{z}_\lambda$  sind vom Standardbeobachter (2° oder 10°) und der Normlichtart (D<sub>65</sub>, D<sub>50</sub>, A etc.) abhängig. Dies wurde durch Testpersonen ermittelt, durch die CIE festgelegt und in DIN 5033 in 5nm Schritten tabelliert. Der Normierungsfaktor (k) lässt sich wie in Abbildung 40 gezeigt berechnen.

### 2.3.3 Farbmotrik

Die Farbmotrik ermöglicht eine quantitative Beschreibung des Farbeindrucks durch Maß und Zahlen. Schon im Jahr 1807 wies YOUNG nach, dass alle Farbvalenzen durch eine additive Mischung dreier Primärvalenzen entstehen können. Aufgrund der Physiologie des Auges (drei Zapfentypen), der Reizweiterverarbeitung in der Retina (zwei Gegenfarbsignale, ein Helligkeitssignal) und den Erkenntnissen der Farbeempfindung (Helligkeit, Chroma und Buntton) können die Farben in verschiedenen Farbräumen mittels dreier Farbwerte dargestellt werden [15].

#### 1. Normfarbtafel

Durch die CIE-Normfarbwerte X, Y, Z kann man eine Farbe in einem dreidimensionalen Raum mit drei unabhängigen Achsen charakterisieren. Diesen Raum nennt man CIEXYZ-Primär-Farbsystem. Praktisch werden die Werte in CIE-Normfarbwertanteile x, y, z transformiert [54], [55]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad \text{Gl. 13}$$

Da die Summe solcher CIE-Normfarbwertanteile  $x+y+z=1$  ist, reicht es, zwei Werte x und y anzugeben. Mit den CIE-Normfarbwertanteilen x, y kann man eine Aussage über den Buntton und die Chroma der Farbe treffen (Abbildung 41) [54], [55].

Die Normfarbtafel wird oft zur Darstellung des Farbgamuts, welches die additiven Farbmischungen beschreibt, eingesetzt. Bei der Mischung von zwei Farben kann jede Farbe auf dieser Geraden durch Änderung der Mischverhältnisse generiert werden. Die Normfarbtafel hat den großen Nachteil der Nicht-Gleichabständigkeit. Die MacAdam-Ellipsen präsentieren Farborte, die für das menschliche Auge nicht unterscheidbar sind. Diese sind im grünen Bereich viel größer als im blauen

(Abbildung 41). Daher wird heute der CIELAB-Farbraum zur Beschreibung von Körperfarben benutzt [56].

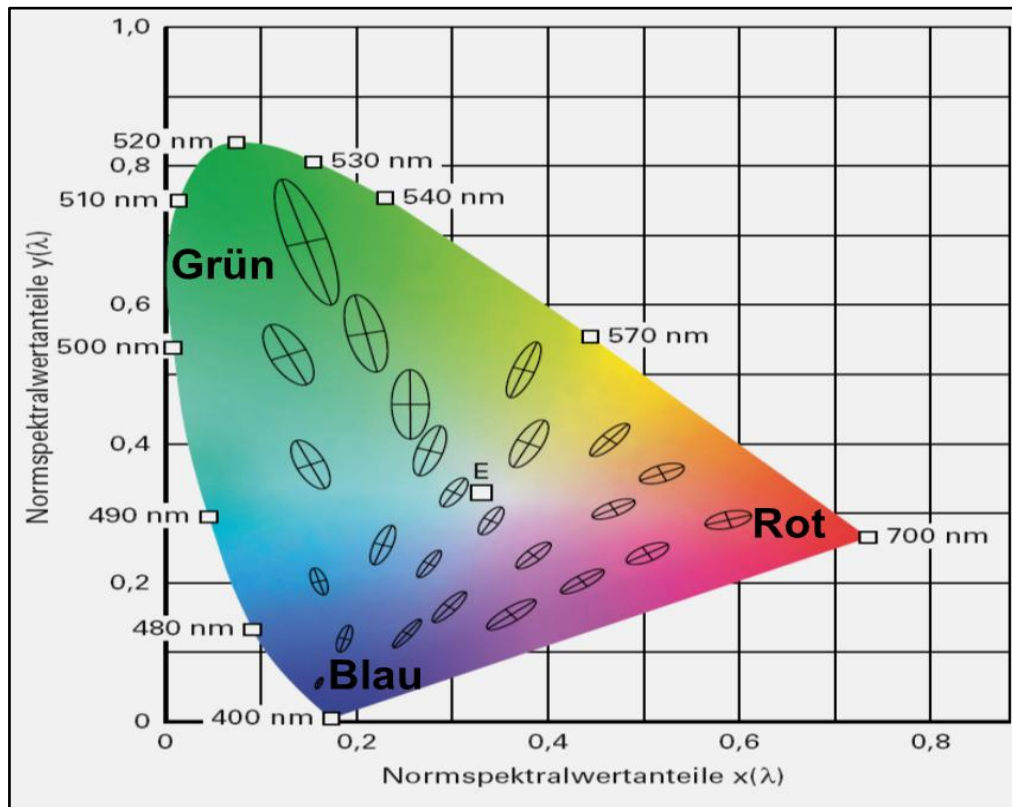


Abbildung 41: Darstellung der CIE-Normfarbwertanteile in der Normfarbtafel: die MacAdam-Ellipsen zeigen die Nicht-Gleichabständigkeit der Farben [12]

## 2. CIELAB-Farbraum

Durch eine nichtlineare Transformation der CIE-Normfarbwerte  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  wird der Farbraum CIELAB erstellt.  $X_n$ ,  $Y_n$ ,  $Z_n$  stellen den Weißpunkt der Beleuchtung wie z.B. Normlichtart  $D_{65}$  dar [54], [57], [58][58]:

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad \text{Gl. 14}$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad \text{Gl. 15}$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad \text{Gl. 16}$$

Wenn  $P/P_n < 0,008856$  ist, wird die dritte Wurzel wie folgt ersetzt, wobei  $P$  für  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  steht:

$$\frac{1}{116} \left( \frac{24389}{27} \times \frac{P}{P_n} + 16 \right) \quad \text{Gl. 17}$$

Der Farbabstand  $\Delta E_{ab}^*$  lässt sich nach der Gl. 18 berechnen:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Gl. 18}$$

Die Anwendung dieser Formel ist weitverbreitet. Alle heutzutage entwickelten Farbdifferenzformeln wie DECMC, DEBFD, CIEDE94 und CIEDE2000 basieren auf der Modifikation der CIELAB-Formel. Von den CIELAB-Koordinaten werden die Chroma  $C_{ab}^*$  und der Farbtonwinkel  $h_{ab}^*$  wie folgt abgeleitet [57], [58]:

$$\text{Chroma:} \quad C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad \text{Gl. 19}$$

$$\text{Farbtonwinkel:} \quad h_{ab}^* = \arctan(b^*/a^*) \quad \text{Gl. 20}$$

$$\text{Farbtonabstand:} \quad H_{ab}^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 - (\Delta C_{ab}^*)^2} \quad \text{Gl. 21}$$

Durch die genannten Farbkoordinaten wird der Farbunterschied zwischen zwei Farben wie folgt berechnet:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C_{ab}^*)^2 + (\Delta H_{ab}^*)^2} \quad \text{Gl. 22}$$

### 3. Farbdifferenzformel CMC(*l:c*)

Die CMC-Formel wurde bei "Committee of the Society of Dyers and Colourists" entwickelt. Sie ist von der CIELAB-Formel abgeleitet. Um die Gleichabständigkeit zu verbessern werden zwei parametrische Faktoren eingeführt: die Gewichtungsfaktoren der Helligkeit (*l*) und der Chroma (*c*). Die  $S_L$ ,  $S_C$  und  $S_H$  definieren die Länge der Halbachse der Farbabstandsellipsen im CIELAB-Farbraum auf jeder Achse ( $S_L$  für Helligkeit,  $S_C$  für Chroma und  $S_H$  für Buntton) [59], [58]:

$$\Delta E_{CMC}^* = \sqrt{\left( \frac{\Delta L^*}{S_L} \right)^2 + \left( \frac{\Delta C_{ab}^*}{S_C} \right)^2 + \left( \frac{\Delta H_{ab}^*}{S_H} \right)^2} \quad \text{Gl. 23}$$

In der Textilindustrie werden die Toleranzparameter (*l:c*) auf (1:1) für die Erkennbarkeit und auf (2:1) für die Akzeptanz festgelegt. Der Grund dafür ist, dass die Änderung in der Helligkeit im Vergleich zur Änderung in der Chroma oder Buntton halb so wichtig ist [57], [58], [60].

Die Berechnung der Farbabstandsellipsen (Abbildung 42) ergibt [60]:

- Die Hauptachse der Ellipsen wird größer mit zunehmender Chroma.

- Die Nebenachsen weisen unterschiedliche Größen in Verbindung mit dem Farbtonwinkel auf.

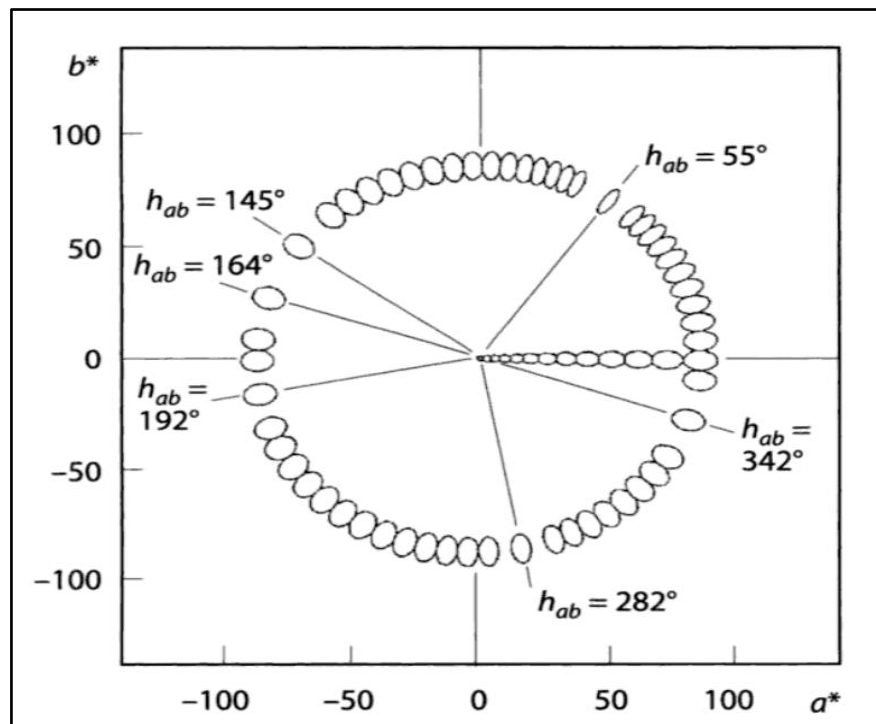


Abbildung 42: Farbabstandsellipsen berechnet nach der Farbdifferenzformel  $CMC(l:1)$ ,  $\Delta E_{CMC} \leq 2,0$  und dargestellt in einer  $a^*$ ,  $b^*$ -Ebene [60]

### 2.3.4 Farbtoleranz

Eine perfekte Reproduzierbarkeit der Farben bei der Textilfärbung oder beim Textildruck ist unmöglich. Die Farbdifferenz wird unterschiedlich nach Helligkeit, Chroma oder Buntton beurteilt. Die Textilindustrie verlangt enge Toleranzen in Buntton und Chroma, während die Toleranzen in Helligkeit größer sind. In der Farbformel CIELAB wird dieser Punkt nicht berücksichtigt, sodass alle Komponenten gleich gewichtet sind. Im Gegenteil wird dies bei  $DECMC(l:c)$ ,  $DEBFD(l:c)$  berücksichtigt, hier werden die Komponenten Helligkeit, Chroma und Buntton unterschiedlich gewichtet. Die Gewichtungsfaktoren  $l$ ,  $c$ ,  $K_L$ ,  $K_C$ ,  $K_H$  in Farbformel  $DECMC$ ,  $DEBFD$ ,  $CIEDE94$  und  $CIEDE2000$  definieren die Form der Akzeptanzellipsen. Die  $CMC_{(2:1)}$  ist in der Textilindustrie zur Beurteilung der Akzeptanz der Farbunterschiede von Waren weit verbreitet [58], [59].

Egal wie die Farbänderung beim Textildruck oder bei der Färbung beurteilt wird, am Ende wird die Entscheidung mit dem Auge des Kunden getroffen. Deshalb werden meistens Farbmessgeräte angewendet, deren Messwerte mit der visuellen Beurteilung korrelieren [58], [59].

Die Farbdifferenzformel liefert den Farbunterschied zwischen einem Standard und einer Probe. Die Toleranzgrenze bestimmt, inwieweit der Unterschied akzeptabel ist

und das Produkt für die Anwendung passend bleibt. Es gibt keine universellen Farbtoleranzen. Diese unterscheiden sich von Substrat zu Substrat, von Farbe zu Farbe und von Kunde zu Kunde. Die Farbtoleranzen sollen die Anforderungen der Kunden und des Produktionsprozesses gleichzeitig erfüllen [58], [59].

Textilien, die im Automobilbereich angewendet werden, müssen eine hohe Übereinstimmung mit der Farbe der anderen Bauteile aufweisen. Daher sind die Toleranzwerte sehr eng. Neben den Abweichungen der Farbe, die bei Färbung oder Bedrucken von Textilien eintreten können, müssen auch die Toleranzen der Messgeräte berücksichtigt werden. Die Pass-Fail Entscheidung durch Anwendung von Messgeräten ist die einfachste Möglichkeit. Für diese Vorgehensweise sind drei Methoden bekannt [58], [59]:

- Berücksichtigung eines einzelnen Kriteriums basierend auf  $\Delta E$ .
- Symmetrische Berücksichtigung mehrerer Kriterien basierend auf  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$ .
- Unsymmetrische Berücksichtigung mehrerer Kriterien basierend auf  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$ .

Wenn man nur den Farbunterschied  $\Delta E$  betrachtet, reicht im Prinzip die Anwendung der CIEDE. Diese Formel gibt eine gute allgemeine Korrelation im Grün-, Rot- und Blaubereich, ist aber in manchen anderen Bereichen zu gering. Deshalb werden die Formeln  $DECMC(l:c)$ ,  $DEBFD(l:c)$  angewendet, die über eine deutlich bessere Korrelation verfügen [58], [59].

In manchen Fällen reicht ein einzelnes Kriterium  $\Delta E$  zur Beurteilung der Akzeptanz des Farbunterschiedes nicht aus. Deshalb werden mehrere Kriterien  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$  angewendet. Die Toleranzgrenzen solcher Kriterien könnten symmetrisch oder unsymmetrisch sein (Tabelle 6) [58], [59].

Tabelle 6: Beispiel der Toleranzgrenzen von der Textilindustrie unter Betrachtung von vier Kriterien ( $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta E_{CMC(2:1)}$ ) [60]

Kriterium	Enge Toleranz	Normale Toleranz	Mittlere Toleranzen
$\Delta L$	$\pm 0,4$	$\pm 0,6$	$\pm 1,2$
$\Delta a$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 0,75$
$\Delta b$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 0,75$
$\Delta E$ CMC(2:1)	$< 1,00$	1,00	1,20

### 3 Stand der Technik und Wissenschaft

Wie schon in Kapitel 2 beschrieben, ist die Lichtechtheit eine Kombination des Zusammenwirkens von Licht (Bestrahlungsstärkeverteilung, Intensität), der Druckfarbe, dem Textilsubstrat, dem Klima und den Druckparametern.

In diesem Kapitel wird der Einfluss der chemischen Modifizierung der Farbmoleküle auf ihre Lichtechtheit, Sublimationsechtheit und ihren Widerstand zu Oxidations- und Reduktionsmittel dargestellt. Danach wird der Einfluss der Anwendung von Additiven wie UV-Absorber und HALS gezeigt.

#### 3.1 Chemische Modifizierung der Farbmoleküle

Durch Belichtung eines bedruckten oder gefärbten Polyestersubstrates unterliegen die Farbmittel Änderungen im Aufbau der Farbmoleküle. Diese können umkehrbar (Photochromie) oder nichtumkehrbar (Ausbleichen) sein. Die Chemische Modifizierung der Farbmoleküle zur Erhöhung der Lichtechtheit wird in Literaturstellen wie [23], [25], [96], [97], [98], [99], [100], [101] beschrieben.

Bei der Photochromie verlieren die Farben infolge einer kurzen Belichtungszeit die Intensität der Farbe. Die Farben können bei Abwesenheit der Bestrahlung ihren Originalaufbau wiederherstellen und somit die ursprüngliche Farbgebung erreichen. Der Mechanismus solcher Reaktionen ist nicht klar. Es wird vermutet, dass ein solcher Effekt die Folge einer Trans-Cis-Konfiguration ist. Die Energie des einfallenden Lichts wird zur räumlichen Bewegung der Substituenten genutzt, sodass das Farbmolekül umgebaut wird. Die originale Konstruktion wird durch Abwesenheit der Bestrahlung wiederhergestellt. Dieser Effekt ist bei Aminoazobenzol dadurch zu reduzieren, dass eine elektronenziehende Gruppe (Nitro, Cyano, Acetyl, etc.) in der 4-Position des Aminoazobenzols integriert wird oder zur Amino-Gruppe hinzugefügt werden (Abbildung 43).

Das Hauptproblem der bedruckten oder gefärbten Textilien ist das nichtumkehrbare Farbausbleichen. Die lichtbeständigen Moleküle sind diejenigen, deren Aufbau eine stabile Struktur mit wenigen angreifbaren Substituenten aufweisen.

Im allgemeinen ist die Lichtechtheit von der Beweglichkeit und Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen abhängig. Die Struktur von para-Nitrodimethylaminoazobenzol verfügt über mehr Beweglichkeit für  $\pi$ -Elektronen der Azo-Gruppe, deshalb weist solches Farbmittel im Vergleich zu Azobenzol und Aminoazobenzol eine schwache Lichtechtheit auf (Abbildung 44).

Obwohl die Alkylamino-Gruppe eine starke Auxochrome ist, führt ihre Anwesenheit im Farbmolekül zur Erhöhung der Basizität des Farbmoleküls und somit zur

Reduzierung der Lichtechtheit. Änderungen der Struktur der Amino-Gruppe, sodass ihre Basizität reduziert wird, führen zur Erhöhung der Lichtechtheit der Farbe.

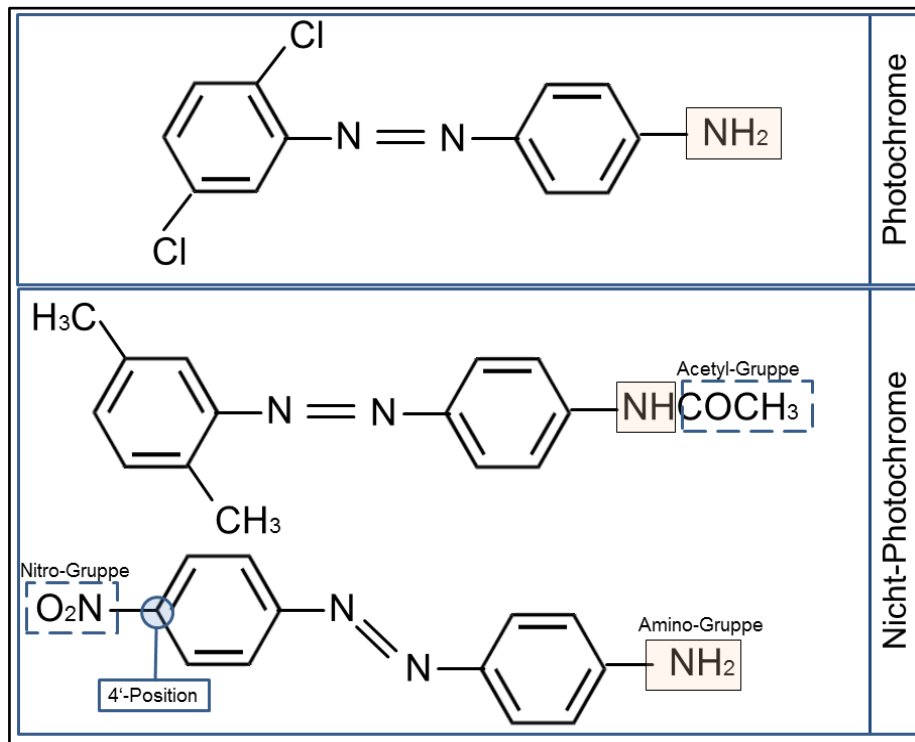


Abbildung 43: Anwesenheit der Substituenten (Nitro- und Acetyl-Gruppe) im Aufbau des Farbmoleküls verhindert den Photochromen Effekt [25]

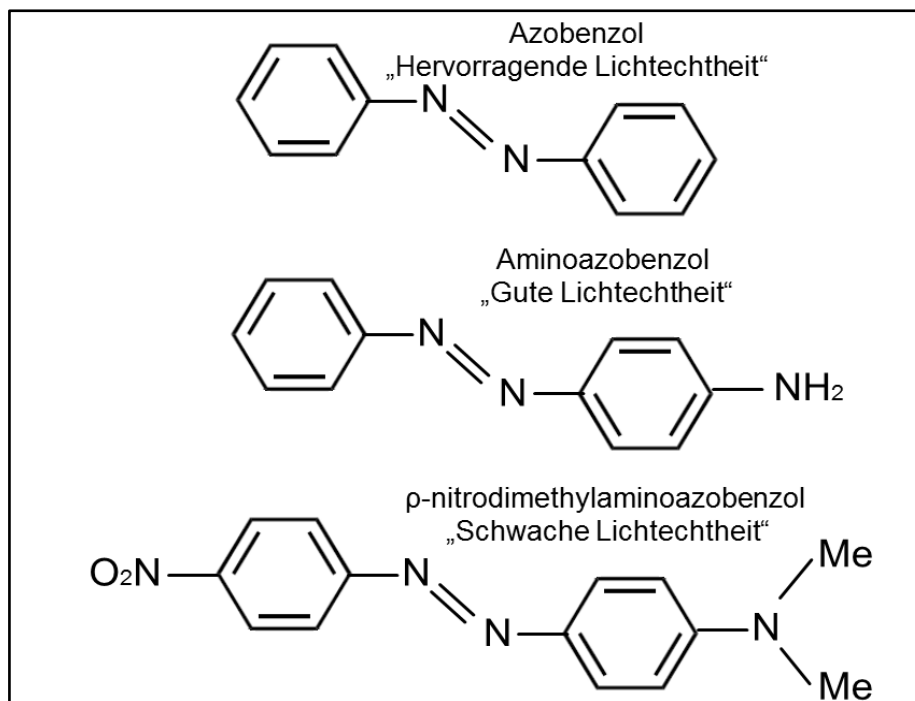


Abbildung 44: Anwesenheit der Substituenten ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$  und  $-\text{N}(\text{Me})_2$ ) erhöht die Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen und reduziert die Lichtechtheit des Azobenzolfarbstoffs [25], [96]

Bei Farben auf Basis von Amino-Anthraquinon führt die Verbindung von elektronenziehenden Gruppen wie ( $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  oder  $-\text{CH}_3$ ) in der Ortho-Position zur Verbesserung der Lichtechtheit (Abbildung 45). Solche Funktionalgruppen führen zur Reduzierung der Basizität der Farbmoleküle und ihrer Reaktivität in den angeregten Zustand und somit zur Erhöhung der Lichtechtheit.

Verschiedene Studien zeigen, dass die Anwesenheit von elektronenziehenden Gruppen zur Erhöhung der Lichtechtheit führt, während die Anwesenheit von elektronengebenden Gruppen die Lichtechtheit reduziert (Abbildung 45). Die Verbindung der Funktionalgruppen mit der Para-Position führt zum Ausstrecken der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen. Die Verbindung mit der Ortho-Position hingegen verhindert ein solches Ausstrecken und reduziert die Basizität des Moleküls und die Lichtechtheit wird höher. Der Umbau von Farbmolekülen kann zur Änderung des Farbtons der Farbe führen und die Farbe ist nicht mehr anwendbar.

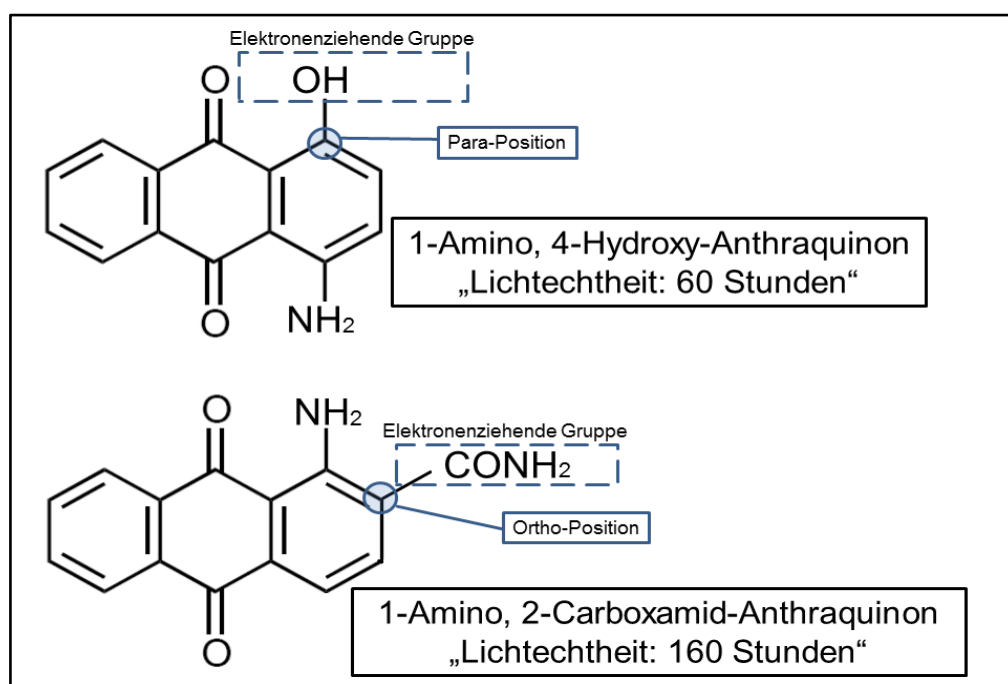


Abbildung 45: Lichtechtheit eines Anthraquinon-Farbmittels; Oben: Integration einer elektronengebenden Gruppe ( $-\text{OH}$ ), Unten: Integration einer elektronenziehenden Gruppe ( $-\text{CONH}_2$ ) [25], [96]

Wie schon im Abschnitt 2.2.5 erwähnt, erfolgt der Abbau der Farbmoleküle auch durch Stickstoffoxide und Sauerstoff. Das Gas wird zuerst vom Polyestersubstrat absorbiert und reagiert dann mit dem Farbmolekül. Besonders betroffen sind die Farben auf Basis von Anthraquinon oder Azo, die in ihrer Struktur primäre oder sekundäre Amine beinhalten. Stickstoffoxide und Sauerstoff sind starke Oxidationsmittel, die durch Diazotierung der primären und Nitrosierung der sekundären Amine zur Reduzierung der Farbmoleküle führen. Dies ist mit der Basizität der Amino-Gruppe verbunden. Es ist sehr wichtig, das Substrat zu berücksichtigen, da sich die



Diffusionsfähigkeit solcher Gase von Substrat zu Substrat unterscheidet. Polyester zum Beispiel absorbiert solche Gase langsamer als Triazetat; deshalb weisen die Farben, die schwache Lichtechtheit auf Triazetat besitzen, eine bessere Lichtechtheit auf Polyester auf. Die Reduzierung der Basizität der Farbmoleküle durch Anwendung der passenden Substituenten und damit die Reduzierung des Ausstreckens der  $\pi$ -Elektronen kann zur Erhöhung der Lichtechtheit der Farbmoleküle gegen Gase führen. Alternative Lösungen zum Schutz der Farbmoleküle vor solchen Angriffen sind der Einsatz einiger Hemmstoffe wie Melanin, Triethanolamin oder Natriumsalz der Ameisensäure zusammen mit dem Farbmittel im Färbebad oder in einem Veredelungsprozess. Einige Hemmstoffe reagieren mit den Gasen, andere können dem Substrat alkalische Eigenschaften verleihen und die Angriffe der Gase auf die Farbmittel hemmen.

Wie schon in Kapitel 2.2.6 erwähnt, variiert die Temperatur in einem Fahrzeug von unter 0°C bis zu 120°C. Die Sublimationsfarbmittel besitzen eine einfache chemische Struktur und eine relativ niedrige molare Masse. Da der Dampfdruck von Masse und Polarität der Moleküle abhängig ist, können die hohen Temperaturen im Innenraum eines Fahrzeugs zur Sublimation der Farben führen (schwache Sublimationsechtheit). Die Farben diffundieren in Nachbarfasern und führen somit zur Verfärbung des Polyestergewebes. Dieser Effekt kann dadurch reduziert werden, dass polare Gruppen im Farbmolekül integriert werden [25]. Die Verbindung der  $\beta$ -Hydroxyethyl-Gruppe zum Stickstoff der Amino-Gruppe führt bei Azo- und Anthraquinon-Farbstoffen zur Erhöhung der Sublimationsechtheit der Farbmoleküle (Abbildung 46).

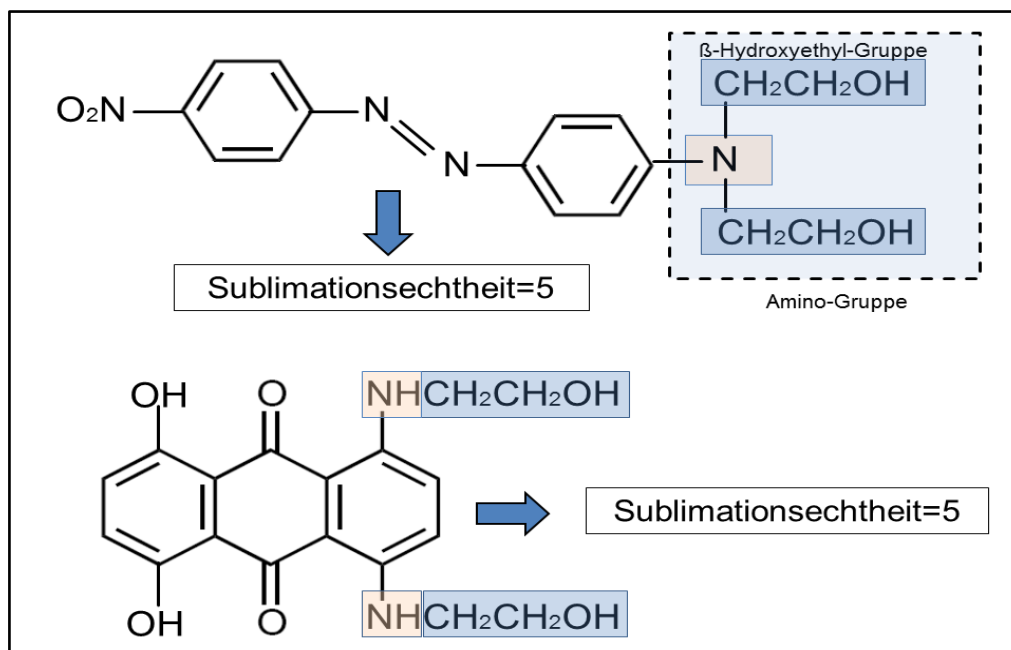


Abbildung 46: Verbindung einer  $\beta$ -Hydroxyethyl-Gruppe mit einer Amino-Gruppe führt zur Verbesserung der Sublimationsechtheit; Oben: Azofarbstoff, Unten: Anthraquinon-Farbstoff [25]

## 3.2 Anwendung von Lichtschutzmitteln

Bei der chemischen Modifizierung der Farbmoleküle wird angestrebt, die Reaktivität der Farbmoleküle zu reduzieren und somit die Lichtechtheit zu erhöhen. Eine alternative Lösung ist die Anwendung von Lichtschutzmitteln. Diese reduzieren die Menge der energiereichen Strahlung, bevor sie die Farbmoleküle erreicht. Materialien, die diese Aufgabe je nach Type unterschiedlich erfüllen, werden wie folgt eingeteilt:

- Ultraviolett-Absorber (UV-Absorber)
- Radikalfänger

### 3.2.1 Ultraviolett-Absorber (UV-Absorber)

Die Anwendung von UV-Absorbern ist bei der Textilfärbung bereits bekannt. Ein besonderes Einsatzgebiet sind technische Textilien, die unter extremen Anwendungsbedingungen (Temperatur, Licht, Sauerstoff, Feuchte, etc.) genutzt werden. UV-Absorber absorbieren die Energie der einfallenden UV-Strahlung und wandeln sie in harmlose thermische Energie um. Typische UV-Absorber, die im Textilbereich eingesetzt werden, sind auf Basis von Benzophenon, Benzotriazol oder Triazin hergestellt (Abbildung 47).

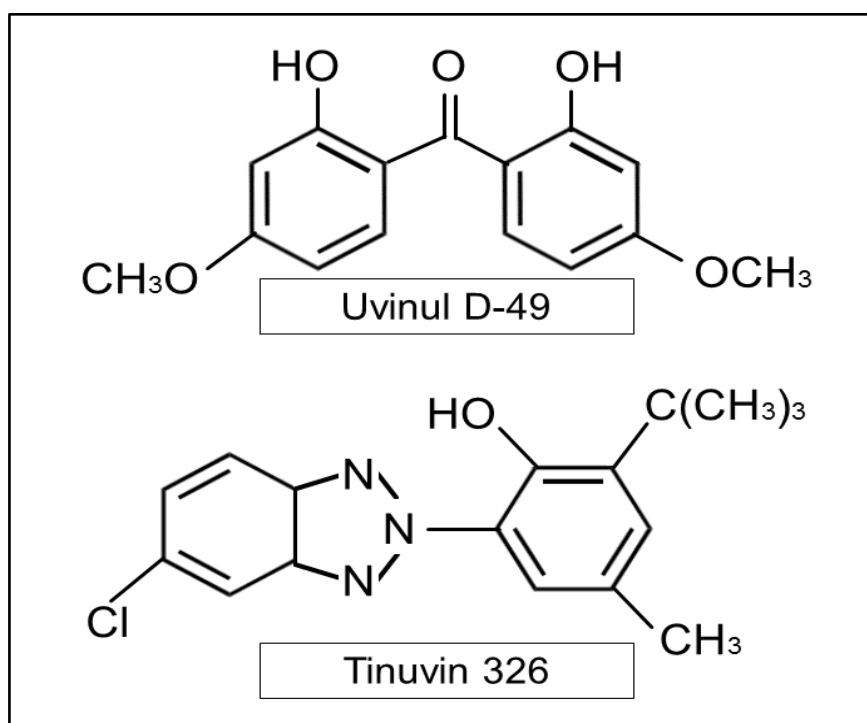


Abbildung 47: UV-Absorber zur Erhöhung der Lichtechtheit von gefärbtem Polyester;  
Oben: UVA auf Benzophenonbasis, Unten: UVA auf Benzotriazolbasis [22]

Zur Verbesserung der Lichtechtheit der Farben wurde oft versucht, die UV-Absorber in den Aufbau der Farbmoleküle zu integrieren. Es gibt Azo-Farbmittel für Baumwolle und Wolle sowie Dispersions-Farbmittel für Polyester, die UV-Absorber als

Built-in Gruppe beinhalten und eine bessere Lichtehttheit garantieren (Abbildung 48) [22], [23], [65]. Die Chancen des Erfolgs durch den Umbau des Farbmoleküls sind vom Farbmolekül selbst, dem UV-Stabilisator und der Stelle der Integration abhängig [23], [65], [85], [90].

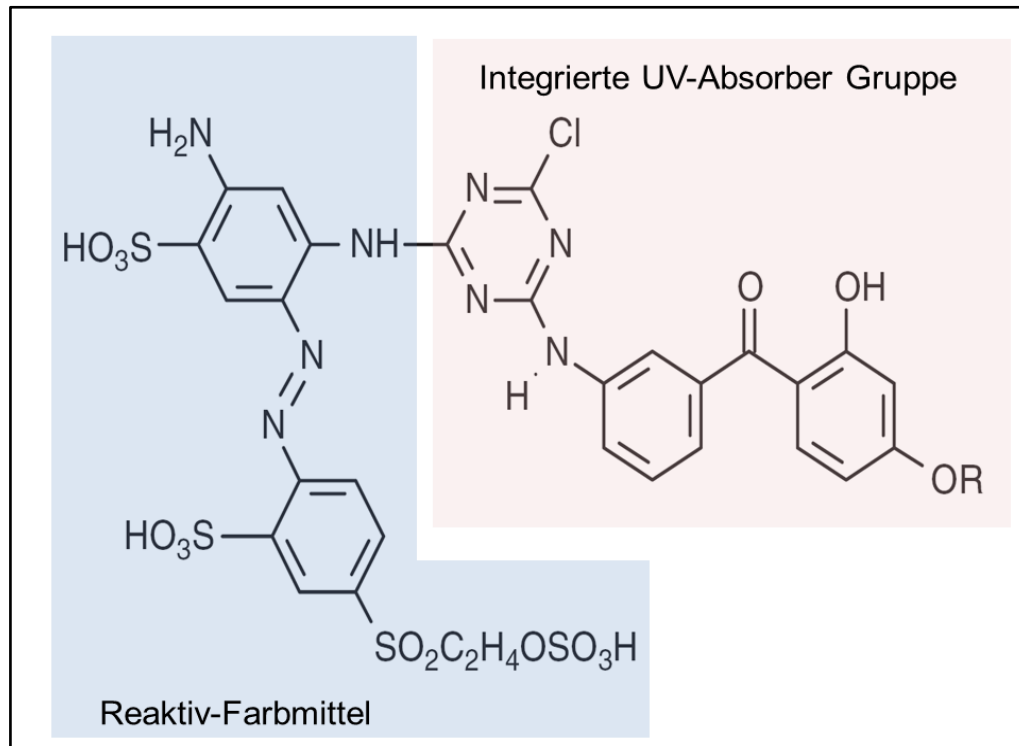


Abbildung 48: Chemischer Aufbau eines Reaktiv-Farbmittels mit integrierter UV-Absorber-Gruppe auf Basis von Hydroxybenzophenon [65]

Eine andere Möglichkeit ist die Zugabe von UV-Absorbern in das Färbebad. Die Effektivität ist von der Verteilung des UV-Absorbers im Textilmaterial abhängig. Reutsch berichtete, dass die UV-Stabilisatoren unterschiedlich in das Textilmaterial diffundieren. Je nach molekularer Masse und chemischem Aufbau der Moleküle betten sich die Stabilisatoren entweder am Umfang der Fasern ein oder diffundieren tief über den Querschnitt. Im Vergleich zum Benzophenon verteilen sich die Stabilisatoren auf Basis von Triazol und Triazin inhomogen in Querrichtung und sammeln sich am Umfang der Fasern. Deshalb verleihen solche Stabilisatoren dem Polyestersubstrat und dem Farbstoff weniger Schutz vor UV/VIS-Strahlen [29], [86], [87], [88].

Eine alternative Anwendung ist es, den UV-Absorber in die Polymerstruktur bei der Polymerherstellung oder dem Schmelzspinnprozess zu integrieren [22], [89].

### 3.2.2 Radikalfänger

Durch Absorption der Energie der einfallenden Strahlung, der Anwesenheit von Sauerstoff und Stickstoffoxiden sowie der Wärmebelastung werden freie Radikale und Hydroperoxide im Polymermaterial gebildet. Solche Komponenten führen zu Ketten-

Abbaureaktionen. Die wichtigsten Komponenten, die solche Radikale fangen und die Abbaureaktion hemmen, sind Antioxidanten und **Hindered Amin Light Stabilizer (HALS)**. Während die sogenannten primären Antioxidanten mit den freien Radikalen ( $R^*$ ,  $RO^*$ ,  $ROO^*$ ) reagieren und diese in nichtradikalische Komponenten umwandeln, reagieren die sekundären Antioxidanten mit den Hydroperoxiden ( $ROOH$ ) und wandeln sie in nichtreaktive Komponenten um.

**Hindered Amin Light Stabilizer (HALS)** bildet durch Absorption von UV-Strahlung und Anwesenheit von Sauerstoff ein Nitroxylradikal. Dies reagiert mit freien Radikalen ( $R^*$ ,  $RO^*$ ,  $ROO^*$ ) und Hydroperoxiden ( $ROOH$ ) und wandelt sie in nichtreaktive Komponenten (Alkohol, Keton) um. HALS wird in diesem Zyklus regeneriert, sodass sie an einem neuen Zyklus teilnehmen können (Abbildung 49) [44].

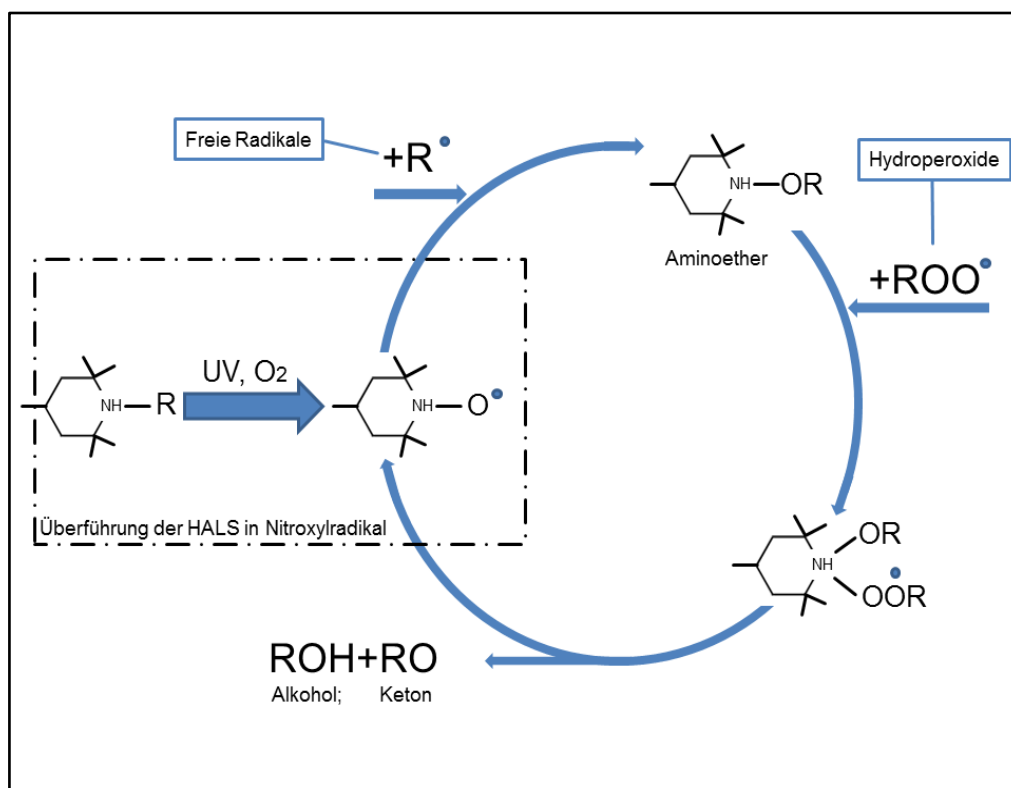


Abbildung 49: Transformation von HALS in Nitroxylradikal, welches mit den Radikalen und Hydroperoxiden reagiert und die Abbaureaktion hemmt [44]

Solche Additive können in der Struktur des Farbmoleküls integriert werden, um diese vor Angriffen der freien Radikale und vor Peroxiden zu schützen. Die Abbildung 50 zeigt das Beispiel einer Dispersionsfarbe, deren Struktur eine Built-in Gruppe auf Basis von HALS beinhaltet. Diese Farbe wird im Automobilbereich angewendet [22].

Additive wie HALS, die freie Radikale einfangen und Peroxide zersetzen können, werden in einem Nachbehandlungsprozess auf dem Polyestersubstrat aufgetragen [22], [87].

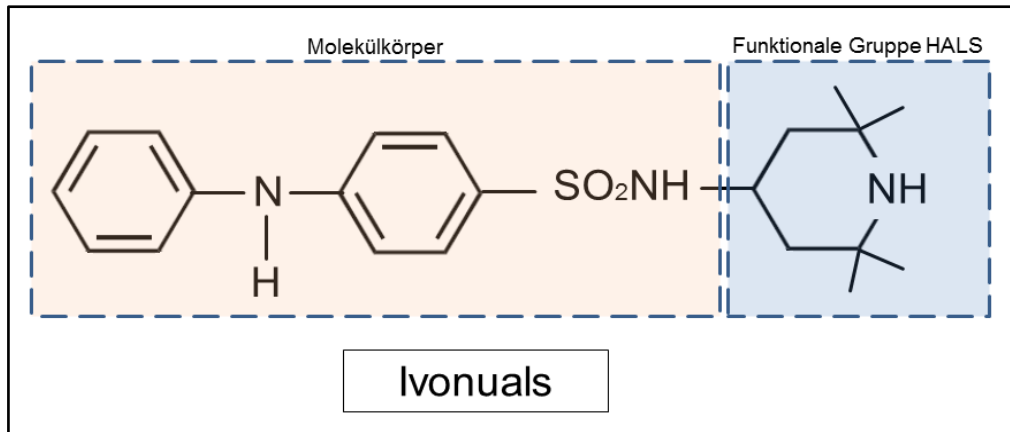


Abbildung 50: Ivonuals, ein Dispersionsfarbstoff, welches ein HALS als Built-in Gruppe zur Erhöhung der Lichtechtheit beinhaltet [22]

Eine alternative Anwendung ist es, das HALS in der Polymerstruktur bei der Polymerherstellung oder dem Schmelzspinnprozess zu integrieren. Die HALS-Moleküle können eine reaktive Gruppe beinhalten, sodass eine kovalente Bindung zwischen dem Polymer und dem Additiv entstehen kann [22], [89].

### 3.2.3 Anwendung von Polymerfarbstoffen

Unter Polymerfarbstoffen versteht man Farbstoffe, die aus vielen Monomerfarbstoffen bestehen. Diese Monomerfarbstoffe beinhalten in ihrer Struktur polymerisierbare Double-Bindungen, die sich in einem Polymerisationsprozess miteinander verbinden und ein Dispersions-Polymerfarbstoff erzeugen (Abbildung 51).

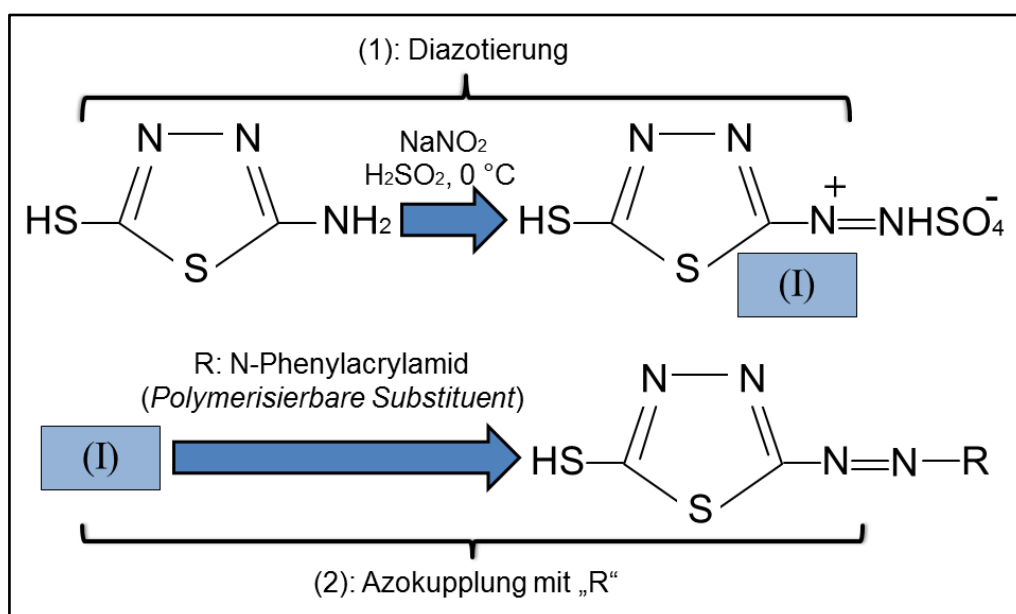


Abbildung 51: Schematische Darstellung der Synthese von Polymerfarbstoffen, (1): Herstellung von Diazoniumsalz, (2): Synthese von Monomerazofarbstoff [45]

Diese Farbmittel besitzen wie die konventionellen Monomerfarbmittel physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit, Absorption und Migration, sind aber nicht sublimierbar oder scheuernd. Die Farbmittel sind universell einsetzbar und werden zur Färbung von Nylon, Triacetat, Polyester, Seide und Wolle genutzt. Polymerfarbmittel besitzen hervorragende Gebrauchsechtheiten wie Lichtehtheit, Nassechtheit, Sublimations-echtheit, Wärmebeständigkeit und sind beständig gegen Chemikalien (Tabelle 7). Sie verfügen aber auch über große Moleküle und dringen deshalb nicht so einfach in das Polyestermaterial ein [45].

Tabelle 7: Vergleich der Licht- und Waschechtheit der Monomer- und Polymerfarbstoffe (Bewertung mit Blaumaßstab), (8): die höchste Echtheit [45]

Farbmittel	Lichtehttheit des Polyesters		Waschechtheit des Polyesters	
	Monomer-farbstoff	Polymer-farbstoff	Monomer-farbstoff	Polymer-farbstoff
Violett	2-3	8	4-5	5
Rotbraun	2-3	8	5	5

### 3.3 Zusammenfassende Betrachtung

Wie schon in Kapitel 2.2 und 3 erwähnt, sind die Ursachen des Ausbleichens von Farbe auf einem Polyestersubstrat eine Kombination der Strahlung, des chemischen Aufbaus der Farbmittel, des Substrates und der Luft der Umgebung. Da die Sublimationsfarbmittel einen hohen Dampfdruck besitzen, werden die Farben unter hoher Wärmebelastung zurücksублиmiert. Dieser Effekt beeinflusst die Lichtehttheit der bedruckten oder gefärbten Textilien. Die Erhöhung der Lichtehttheit durch eine chemische Modifizierung ist möglich, dies allein kann aber die Anforderungen der Automobilindustrie nicht erfüllen. Die Anwendung einer Kombination von Lichtschutzmitteln wie UV-Absorber und HALS kann die Stabilität der Farben auf einem Polyestersubstrat stark erhöhen. Dies ist aber von der Verträglichkeit der Komponenten, der Konzentration des Additivs, dem Einsatzprozess und dem Absorptionsvermögen der Farben, des Substrates und des Additivs abhängig. Die Anwendung von Polymerfarbstoffen kommt beim Thermo-Sublimationstransferdruck nicht in Frage, da solche Farbmittel nicht sublimierbar sind. Der physikalische Zustand des Farbmittels und der Additive im Textilmaterial ist sehr relevant: in welchem Zustand befinden sich die Kristalle des Farbmittels und des Additivs im Polyestermaterial und wie tief und in welcher Weise diffundieren die Komponenten? Eine Reduzierung der Diffusion des Sauerstoffs, der Feuchte und der Luftverschmutzung im Polyestermaterial führt zur Bremsung der Fotoabbaureaktion.

Die Simulation des Vorgangs „Ausbleichen der Farbe im Labor“ ist sehr schwer korrelierbar mit dem Ausbleichen unter natürlichen Bedingungen. Dieser Vorgang ist sehr stark von der Bestrahlungsstärke, der spektralen Verteilung der Strahlung, der Temperatur, der Feuchte und der Qualität der Luft abhängig. Diese Technik kann aber zum Vergleich der Proben untereinander sehr nützlich sein.

Wie schon in Kapitel 2.3 erwähnt, wird die Lichtechtheit durch den Vergleich der Farbänderung der Proben mit der Farbänderung der Blauwolle-Lichtechtheitstypen beurteilt. Die Beurteilung kann visuell unter definierten Beobachtungsbedingungen oder durch Anwendung eines Farbmessgerätes vorgenommen werden. Durch eine densitometrische Messung wird die Farbdichte, die zu der Dicke der gedruckten Farbschicht relativ ist, gemessen. Wenn zwei Farben die gleiche Farbdichte besitzen, führt dies nicht unbedingt zum gleichen Farbeindruck. Zur Messung des Farbeindrucks können ein Colorimeter oder ein Spektralfotometer eingesetzt werden. Die Berechnung des Farbabstands kann durch die Anwendung jeder Abstandsformel wie CIELAB, CIE94 oder CMC, die in der Textilindustrie weit verbreitet sind, durchgeführt werden. Die Akzeptanz der Farbänderungen kann durch Berücksichtigung eines Kriteriums  $\Delta E$  oder mehrerer Kriterien  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$  beurteilt werden. Diese Kriterien können symmetrisch oder unsymmetrisch sein.

## 4 Experimentelle Untersuchungen

### 4.1 Vorgehensweise

Auf Basis der theoretischen Grundlagen der Druckverfahren und des Thermo-Sublimationstransferdrucks sowie der Maßnahmen, die in anderen Bereichen (Polymer-, Lack-, Textilindustrie) zur Verbesserung der Lichtechtheit angewendet werden (Kapitel 2 und Kapitel 3), wird die Vorgehensweise dieser Arbeit wie folgt formuliert:

- Bestimmung des Einflusses der Druckparameter (Farbkonzentration und Farbpigmente)
- Bestimmung des Einflusses der Transferparameter (Transferzeit und Transfer-temperatur)
- Bestimmung des Einflusses der Anwendung von speziellen Additiven und ihrer Einsatzverfahren

### 4.2 Versuchsaufbau

Nachfolgend wird der Arbeitsmodus eines jeden Gerätes, welches bei der Untersuchung der Lichtechtheit des bedruckten Polyestersubstrates eingesetzt wird, durch eine Reihe von Vorversuchen erstellt und festgelegt (Abbildung 52).

#### 4.2.1 Tiefdruck

Die Druckfarben für das Tiefdruckverfahren werden in Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz als Konzentrat geliefert. Dieses Konzentrat beinhaltet Farbpigmente, Dispersionsmittel und andere zusätzliche Hilfsmittel. Werden die Konzentrate lediglich mit Wasser verdünnt, haften sie nicht an der Oberfläche des Transferpapiers. Die Farbschicht kann mit dem Finger abgerieben werden.

Um die Farbpigmente an der Oberfläche des Transferpapiers zu fixieren, sind Bindemittel erforderlich. Beim Tiefdruck wird die Farbe unmittelbar vom Druckzylinder auf das Transferpapier aufgetragen. Die Fließeigenschaften der dünnflüssigen Farbe beeinflussen die Füllung und Entleerung der Näpfchen mit der Farbe sowie den Verlauf der Farbe auf der Paperoberfläche. Für diesen Zweck werden Bindemittel mit Additiven zur Abstimmung der rheologischen Eigenschaften zugefügt. Die Mischung dieser Komponenten bildet einen sogenannten Verschnitt.

In dieser Arbeit werden wasserbasierende Druckfarben behandelt. Deshalb wird der Verschnitt mit Wasser verdünnt um die gewünschte Viskosität zu erreichen (16-28 Sekunden gemessen mit dem 4mm/DIN-Becher).



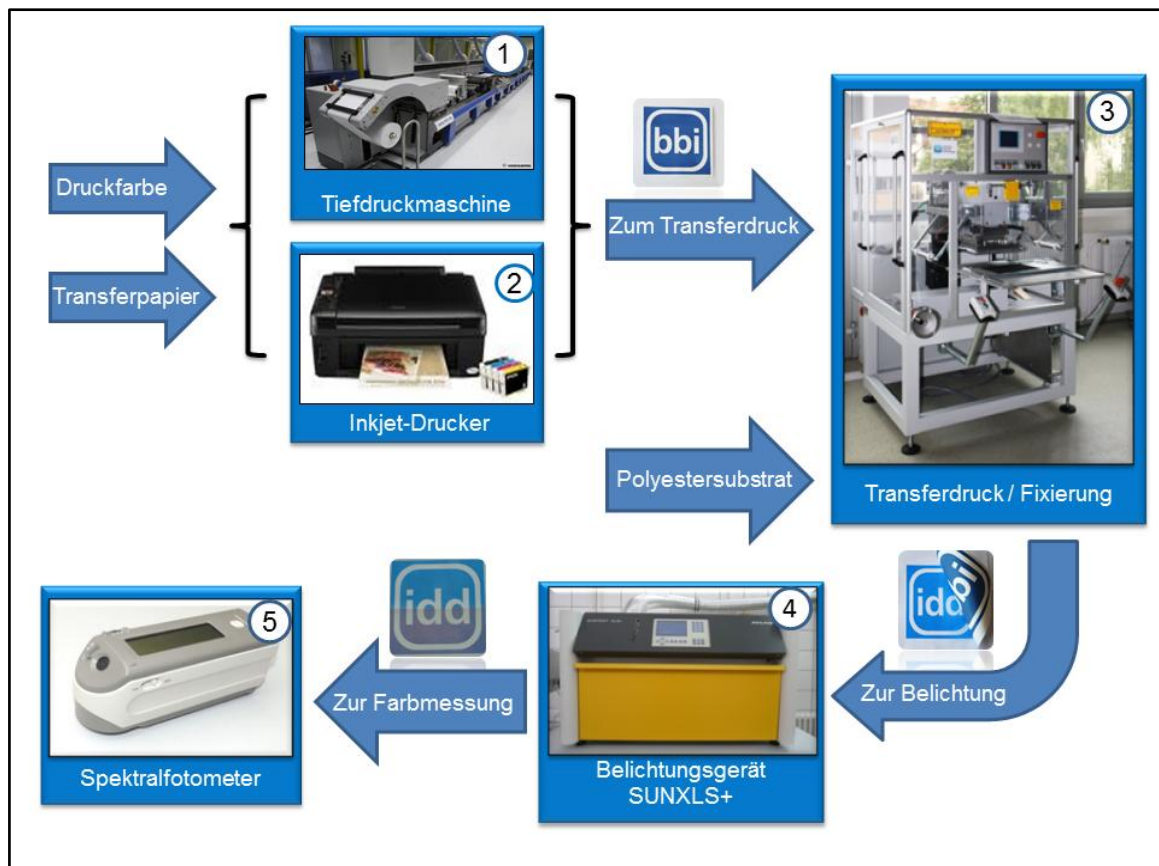


Abbildung 52: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs

Folgende Eigenschaften der Transferpapiere (Papier-1: 70 g/m<sup>2</sup>, Papier-2: 95 g/m<sup>2</sup>, Papier-3: 140 g/m<sup>2</sup> für Inkjet und Papier-4: 66 g/m<sup>2</sup> für Tiefdruck) werden nachfolgend analysiert (siehe Kapitel 2.1.4):

### 1. Glätte

Durch Messung der Menge der Luftströmung, die durch die Topografie der Papieroberfläche durchgelassen wird, wird die Glätte ermittelt [77]. Die Druckseite des Tiefdruck-Transferpapiers verfügt im Vergleich zur Rückseite über eine hohe Glätte (Tabelle 8, Papier-4). Das ist sehr wichtig, um einen homogenen und effektiven Farbtransport von der Druckform auf das Transferpapier zu gewährleisten. Im Gegenteil dazu verfügen Inkjet-Transferpapiere über eine hohe Rauheit (Tabelle 8, Papier-1, -2, -3).

### 2. Luftdurchlässigkeit

Die Luftdurchlässigkeit wird durch das Volumen der Luft, die durch das Papiermaterial durchströmen kann, ermittelt [78]. Das Transferpapier für Tiefdruckverfahren mit wasserbasierenden Farben verfügt über eine hohe Luftdurchlässigkeit um 600 ml/min (Tabelle 9, Papier-4). Nach dem Auftrag der Farbe auf dem Transferpapier werden die Farbpigmente und die Bindemittel mehr oder weniger an der Oberfläche der Beschichtung gehalten. Das Wasser dringt in das Papiermaterial ein.

Eine solche hohe Luftdurchlässigkeit ermöglicht eine schnellere Trocknung und somit eine höhere Druckgeschwindigkeit. Im Gegenteil dazu verfügen die Inkjet-Transferpapiere (Tabelle 9, Papier-1, -2, -3) über fast keine Luftdurchlässigkeit. Der Farbauftrag beim Inkjet ist sehr gering. Die Undurchlässigkeit ermöglicht einen höheren Farbtransfer.

### 3. Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme beschreibt die Wassermasse, die in einer bestimmten Zeit unter definierten Bedingungen von 1m<sup>2</sup> Papier absorbiert wird [79]. Die wasserbasierenden Druckfarben trocknen durch Wegschlagen im Transferpapier und verdunsten über die Wärme des Trockners. Deshalb verfügen Tiefdruck- und Inkjet-Transferpapiere über eine sehr hohe Wasseraufnahme (Tabelle 10) [79]. Diese beschleunigt die Trocknung und ermöglicht eine höhere Druckgeschwindigkeit.

Tabelle 8: Glätte von Tiefdruck- und Inkjet-Papier nach Bendtsen DIN 35108

Papiersorte	Luftströmung (ml/min) Druckseite	Luftströmung (ml/min) Rückseite
Papier-1	128	16,8
Papier-2	361	19,4
Papier-3	268	202
Papier-4	55	318

Tabelle 9: Luftdurchlässigkeit von Tiefdruck- und Inkjet-Papier nach DIN 53120-1

Papiersorte	Luftdurchlässigkeit (ml/min) Druckseite	Luftdurchlässigkeit (ml/min) Rückseite
Papier-1	0,2	0,4
Papier-2	0,2	0
Papier-3	1,8	0,4
Papier-4	640	648

Tabelle 10: Wasseraufnahme von Tiefdruck- und Inkjet-Papier nach DIN EN 20535

Papiersorte	Wasseraufnahme (g/m <sup>2</sup> ) Druckseite	Wasseraufnahme (g/m <sup>2</sup> ) Rückseite
Papier-1	30	23
Papier-2	32	26
Papier-3	38	30
Papier-4	33	36

Die Tiefdruckmaschine *IGT-G1-5* verfügt über ein kleines Format (45×200 mm) und einen minimalen Farbverbrauch (in Milliliter-Bereichen). Deshalb wird sie bei den

Vorversuchen im Labor eingesetzt. Die Spezifikationen der Druckform sind: Lineatur 70 l/cm, Winkel: 53°, Tiefe: 50 µm, Volumen: 13,5 ml/m<sup>2</sup>.

Bei der Tiefdruckmaschine *IGT-G1-5* (Abbildung 52, Block-2) sind nur Druckgeschwindigkeit und Druckkraft einstellbar (Tabelle 11). Diese Einstellungen müssen mit den rheologischen Eigenschaften der Farbe und den Eigenschaften des Transferpapiers abgestimmt werden, um eine gute und reproduzierbare Druckqualität zu erzielen.

Tabelle 11: Verfügbare Einstellungen der Tiefdruckmaschine *IGT-G1-5*

Einstellung	Druckgeschwindigkeit [m/s]	Druckkraft [N]	Rakelwinkel [°]	Rakeldruck [N]
Einstellbereich	0.2-1.0	100-1000	60°	6-7
Gewählte Einstellungen	0.8	700	60°	6-7

Alternativ zur Tiefdruckmaschine *IGT-G1-5* wird die modulare Rollendruckmaschine *Gallus RCS 330-HD* angewendet. Diese ermöglicht die gleichzeitige Anwendung verschiedener Druckverfahren (Flexo-, Offset-, Sieb-, Tief- und Inkjet-Druck). Die Reihenfolge der Druckwerke kann beliebig angeordnet werden. Die Bahngeschwindigkeit liegt bei 1-160 m/min. Im Tiefdruckwerk wird ein Kammerrakelsystem eingesetzt, welches die Einstellung von Rakelwinkel und Rakeldruck nicht ermöglicht. Durch den Bahnverlauf sowie die Einstellung von Druckkraft und Druckgeschwindigkeit der Maschine kann die Produktion praxisnah simuliert werden. Zu diesem Zweck wird eine Druckform mit folgenden Spezifikationen verwendet: Lineatur: 130 l/cm, Winkel: 60°, Tiefe: 33 µm, Volumen: 13,2 ml/m<sup>2</sup>.

#### 4.2.2 Inkjet-Druck

Für Versuche mit Inkjet-Druck wird ein handelsüblicher Bürodrucker *Epson Stylus SX 218* verwendet (Abbildung 52, Block-1). Die Erzeugung der Tröpfchen erfolgt durch Piezo-Elemente. Der Druckkopf verfügt über 90 Düsen für Schwarz sowie jeweils 29 Düsen für Cyan, Magenta und Gelb. Die minimale Tröpfchengröße ist 4 pl.

Um eine gute Druckqualität zu erreichen, muss für jede Kombination von Farbe und Papier ein Druckerprofil erstellt werden. In dieser Arbeit wird das Druckerprofil für Normalpapier mit Text-Bild-Qualität gewählt (Abbildung 53). Dieses erzielt mit den angewendeten Druckfarben eine gute Druckqualität. Die Auswahl der Einstellung *ICM* ermöglicht die Wiedergabe der Farbe des Bildes mit Hilfe des auf dem Rechner verfügbaren Colormanagementsystems „*Windows Image Color Matching-Technology*“. Die

Farbwerte des Bildschirms werden mit den Farbwerten des Ausdruckes abgestimmt. Durch Wahl der Einstellung *Aus (Keine Farbkorrektur)* wird das Farbmanagementsystem des Druckertreibers deaktiviert. Desweiteren wird auf Druckoptionen verzichtet (Abbildung 54).

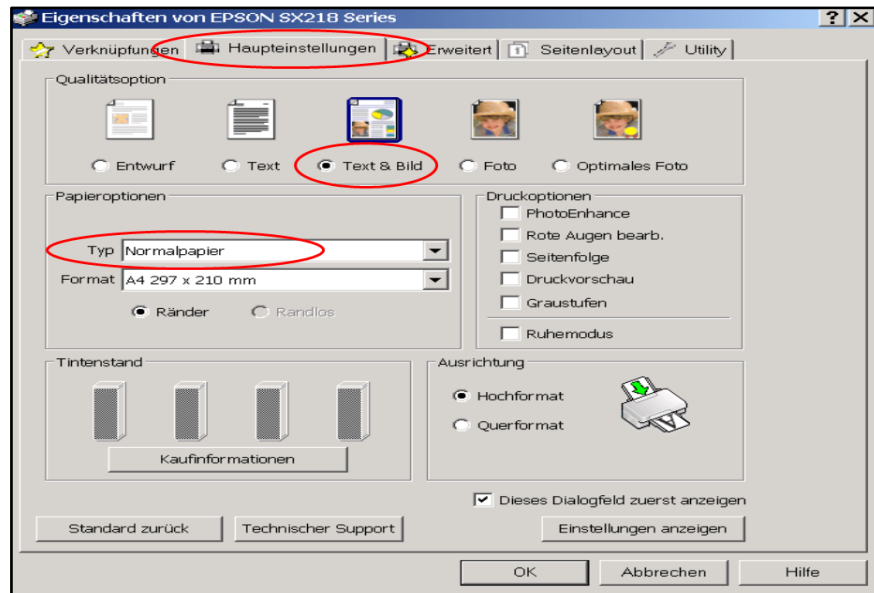


Abbildung 53: Haupteinstellungen des Druckertreibers

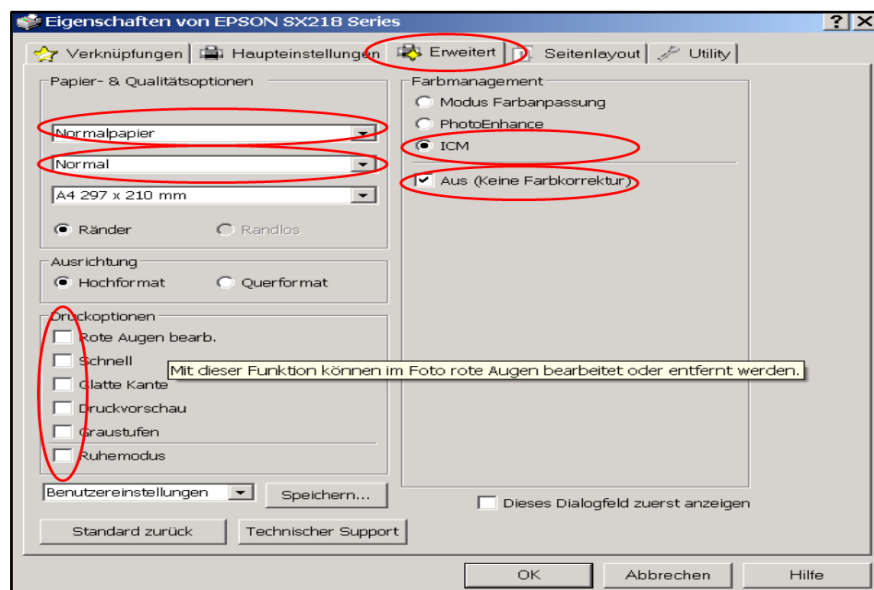


Abbildung 54: Erweiterte Einstellungen des Druckertreibers

Alternativ wird der Inkjet-Drucker *Mimaki JV33* für spezielle Druckversuche eingesetzt. Der Druckkopf arbeitet mit Piezo-Technologie. Es können bis zu acht Tinten mit 180 Düsen pro Farbe verwendet werden. Die Auflösung wird in dieser Arbeit auf 720×720 dpi mit einem Druckmodus „4 Pass Bidirektional“ eingestellt. Bei diesem Drucker ist es möglich, die Menge der gedruckten Druckfarbe und die Tröpfchengröße zu variieren.

#### 4.2.3 Transferpresse

Die Heißprägemaschine *Baier Geba 6* ermöglicht die Einstellung von Transfer-temperatur, Transferdruck und Transferzeit (Abbildung 52, Block-3). Transfer-temperatur und Transferzeit sind variabel während der Transferdruck in dieser Arbeit auf 3-4 kN festgelegt wird.

#### 4.2.4 Belichtung der Proben

Das Belichtungsgerät *SUNTEST XLS+* ist mit einer luftgekühlten 1700 W-Xenonlampe ausgestattet (Abbildung 52, Block-4). Folgende Filterkombination wurde verwendet:

- Fensterglasfilters mit UV-Begrenzung ca. 320 nm: zur Simulation der Belichtung hinter 3 mm dickem Fensterglas
- Basisfilter aus Quarzglas mit IR-reflektierender Beschichtung: zum Erreichen niedriger Schwarzstandardtemperatur in der Prüfkammer durch reduzierte Wärmestrahlung

Der Belichtungstest wird kontinuierlich ohne dunkle Phasen durchgeführt und dauert 60 Stunden. Die Einstellungen des Gerätes werden wie folgt festgelegt:

- Schwarz-Standard-Temperatur: 100 °C
- Kammertemperatur: 45-50 °C
- Feuchte: nicht geregelt
- Bestrahlungsstärke: geregelt im Bereich 300-400 nm auf 60 W/m<sup>2</sup>

#### 4.2.5 Farbmessung

Um den fluoreszierenden Effekt der Farben und die Abbauprodukte der Fotoreaktionen auf die Messergebnisse auszuschließen, wird in dieser Arbeit das Spektralfotometer *Konica Minolta CM-2600 d* (Abbildung 52, Block-5) mit Messmodus SCE mit UV-Cut Filter ab 400 nm ausgewählt. Die Messblende MAV ø11 mm wird so groß gewählt, dass der Einfluss der Textur der Gewebe auf die Messwerte ausgeschlossen wird. Weiterhin wird - wie in der Textilbranche üblich - ein 10° Normbeobachter und Normlichtart D<sub>65</sub> eingesetzt.

Der Transferprozess besteht aus folgenden Schritten:

- Die Farbmoleküle sublimieren vom Transferpapier in die Luftlücke zwischen dem Transferpapier und dem Polyestersubstrat.
- Danach diffundieren diese Farbmoleküle von der Gasphase in das Polyester-material.

Die vom Polyestersubstrat reflektierte Strahlung ist proportional zu der Farbmenge auf dem Polyestersubstrat. Wird die Farbmenge größer, nimmt die reflektierte Strahlung ab (Abbildung 55). Die reflektierte Strahlung  $\hat{R}$  der unbelichteten Proben wird als Maß für die transferierte Farbmenge, welche vom Transferpapier auf das Polyestersubstrat aufgetragen wird, verwendet (Gl. 24). Der Zusammenhang zwischen der transferierten Farbmenge und der Reflexion ist nicht linear.

Reflexion: 
$$\hat{R} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (R_2 - R_1)^2}{n}}$$
 Gl. 24

mit:  $R_1$ : Spektrale Reflexion der Referenz,  
 $R_2$ : Spektrale Reflexion der Probe,  
 $n$ : Anzahl der Messschritte

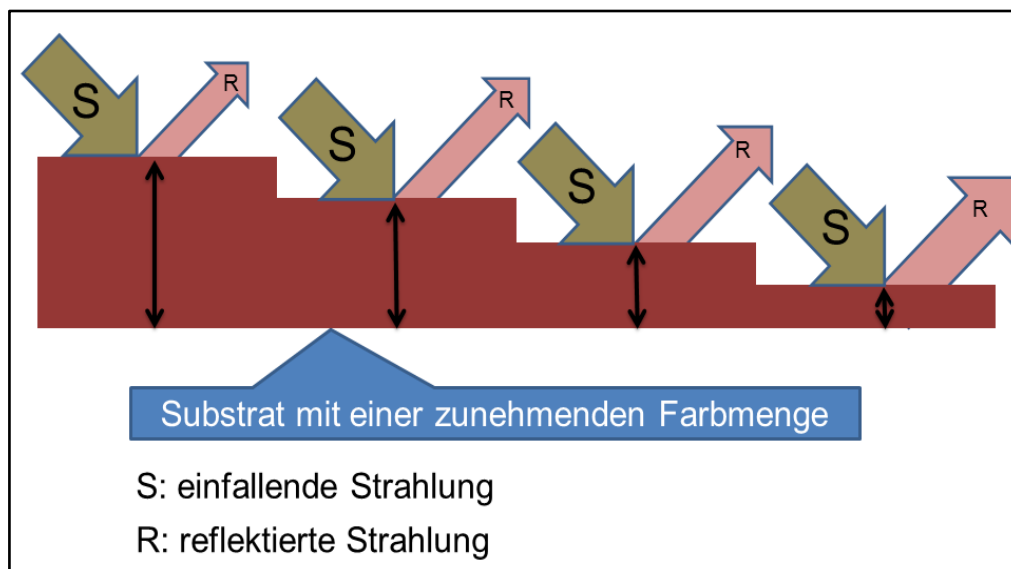


Abbildung 55: Einfluss der Farbmenge auf die Reflexion einer einfallenden Strahlung

Der Farbunterschied zwischen den belichteten und unbelichteten Flächen einer Probe repräsentiert ein Maß für die Lichteinheit. In dieser Arbeit wird die Farbänderung durch Betrachtung des Farbabstandes  $\Delta E_{ab}^*$  bewertet (siehe Kapitel 2.3.2). Der Farbabstand der belichteten Proben wird alle 60 Stunden gemessen und mit den Ausgangswerten vor der Belichtung verglichen (Abbildung 56).

Farbabstand: 
$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$
 Gl. 25

mit:  $L_0^*, a_0^*, b_0^*$ : Farbwerte der Probe vor der Belichtung  
 $L_1^*, a_1^*, b_1^*$ : Farbwerte der Probe nach der Belichtung

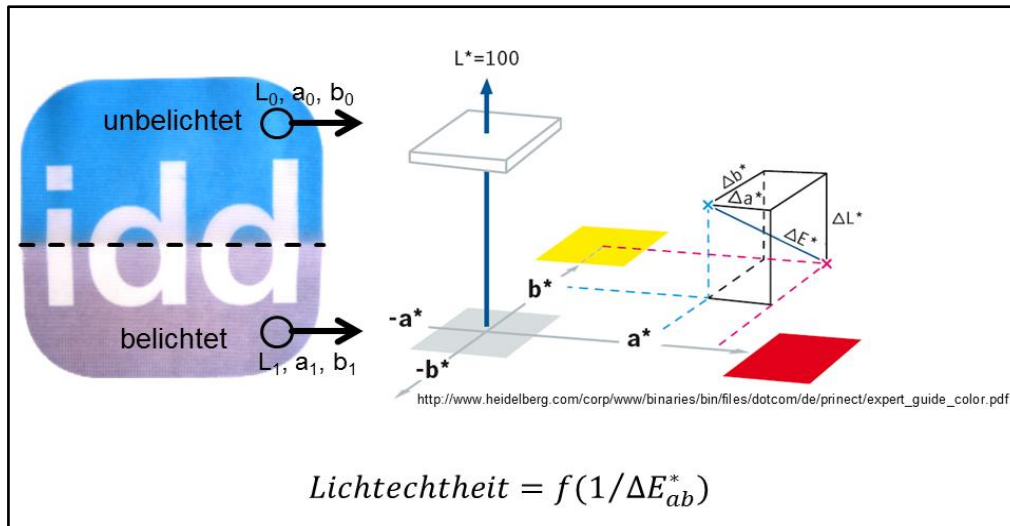


Abbildung 56: Darstellung des Messprinzips der Lichtechtheit über den Farbabstand  $\Delta E_{ab}^*$

### 4.3 Druck- und Transferdruckparameter

Wie bereits erwähnt, sublimiert die Farbe vom Transferpapier zu der Luftlücke zwischen dem Transferpapier und dem Polyestersubstrat. Dann diffundieren die Farbmoleküle von der Gasphase in das Polyestermaterial (Abbildung 57). Annähernd kann dieser Vorgang quantitativ durch das 1.Ficksche Gesetz beschrieben werden (Gl. 26). Diese Gleichung stellt kein Modell dar, sondern wird sie nur zur Ermittlung der Einflussgrößen verwendet. Sie beschreibt die Menge des Materials  $dm_a$  die durch die Fläche  $F$  über die Zeit  $t$  von der Gasphase in den Feststoff diffundiert [102].

$$\partial m_a = D^* \cdot \frac{\partial C_a}{\partial x} \cdot F \cdot \partial t, \quad D^* = D_0^* \cdot \exp\left(\frac{-E}{R_g \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 26}$$

mit:  $D^*$ : Diffusionskoeffizient,  $E$ : Aktivierungsenergie,  
 $R_g$ : Gaskonstante,  $T$ : Diffusionstemperatur,  
 $dC_a/dx$ : Konzentrationsgradient,  $x$ : Dicke

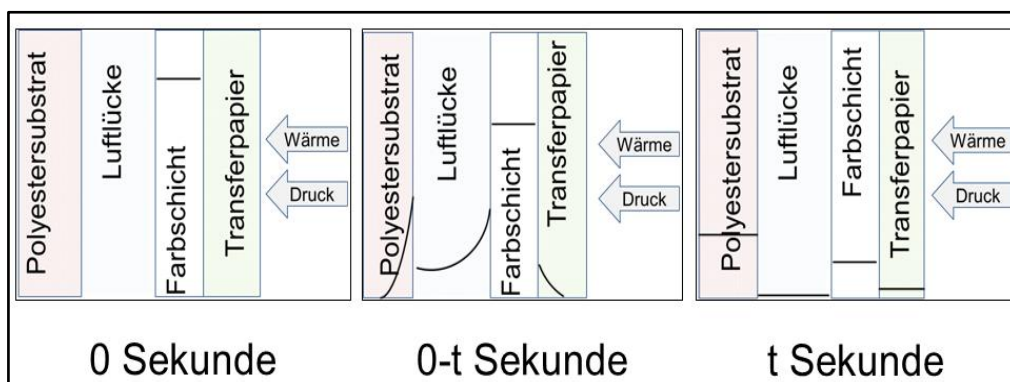


Abbildung 57: Änderung der Farbkonzentration im System Transferpapier-Luft-Polyestersubstrat über die Transferzeit

Diese Gleichung definiert die Parameter, die den Diffusionsvorgang begünstigen und somit die Menge der transferierten Druckfarbe vom Transferpapier auf das Polyestersubstrat erhöhen.

Es ist offensichtlich (siehe Gl. 26), dass die Diffusion der Farbmoleküle im Polyester-material mit steigender Transfertemperatur, zunehmender Menge der Druckfarbe auf dem Transferpapier und längerer Transferzeit gesteigert wird. Der Einfluss dieser drei Parameter auf die technische Eigenschaften des Polyestersubstrates, den Transfer der Druckfarben zum Polyestersubstrat und die Lichtechtheit wird ausführlich untersucht.

#### 4.3.1 Änderung der technischen Eigenschaften

Beim Thermo-Sublimationstransferdruck wird das Polyestersubstrat durch die zugeführte Wärmeenergie stark belastet. Eine Erhöhung der Transfertemperatur oder eine Verlängerung der Transferzeit führt nicht nur zur Erhöhung der Produktionskosten sondern kann auch die technischen Eigenschaften des Polyestersubstrates beeinflussen. Dies muss beim Bedrucken von technischen Textilien zwingend beachtet werden. Die wichtigsten Merkmale, die in dieser Arbeit berücksichtigt werden, sind Bruchkraft und Dehnung bei 1000 daN. Die Proben werden aus einem in der Automobilindustrie eingesetzten Gurt hergestellt. Der gewebte Gurt hat eine Breite von  $47 \pm 1$  mm und eine Dicke von  $1,22 \pm 0,03$  mm. Das Schuss- sowie Kettenmaterial besteht aus 100% Polyester. Die technische Ausführung entspricht den Federal Motor Vehicle Safty Standard 209 S5.1(C) für Dehnung und S5.1(d) für Bruchkraft.

Ein Proben-Set wird mit folgenden Transferparametern vorbereitet: Transferzeit (30 s, 90 s, 150 s und 210 s) und Transfertemperatur (210 °C, 220 °C, 230 °C und 240 °C). Insgesamt werden 16 Proben hergestellt.

Der Einfluss der Transferparameter auf die mechanischen Eigenschaften des bedruckten Polyestersubstrates wird in Abbildung 58 und Abbildung 59 dargestellt.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Bruchkraft steigt mit der Transfertemperatur und der Transferzeit.
- Die Dehnung sinkt mit der Transfertemperatur und der Transferzeit.

Diese Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden: Das Polyestersubstrat wird normalerweise im Temperaturbereich 180-240 °C mit festgelegtem Druck und Zugkraft thermofixiert, um die gewünschten technischen Eigenschaften (Dehnung und Bruchkraft) zu erreichen. Unter diesen definierten Bedingungen wird der Aufbau der Kristalle sowie die Verteilung der kristallinen/amorphen Bereiche geändert.



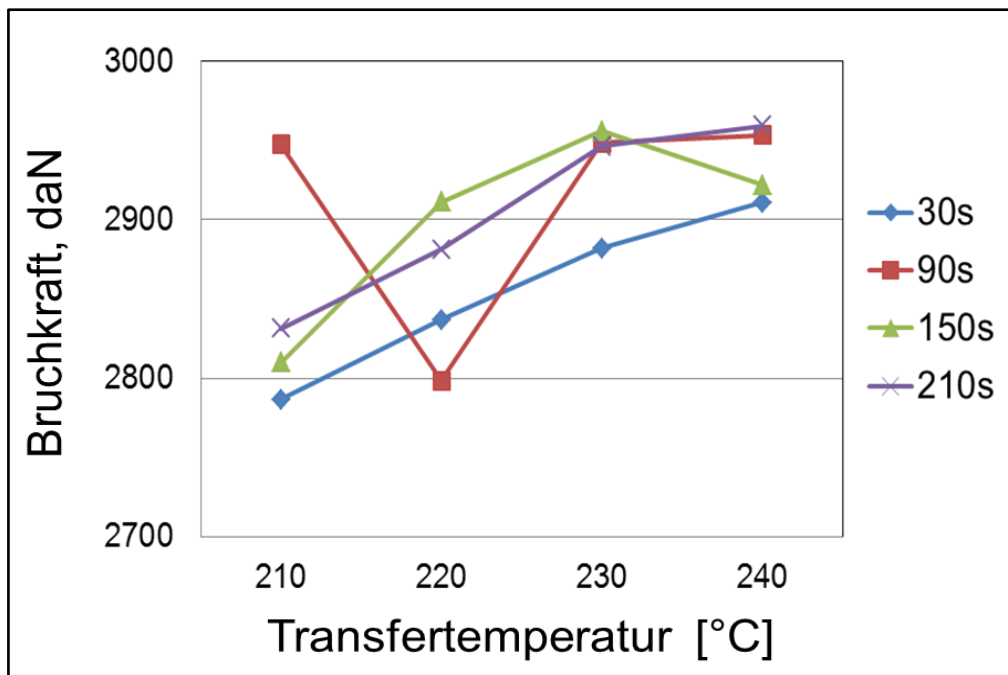


Abbildung 58: Einfluss der Transferzeit und Transfertemperatur auf die Bruchkraft des Polyestersubstrates

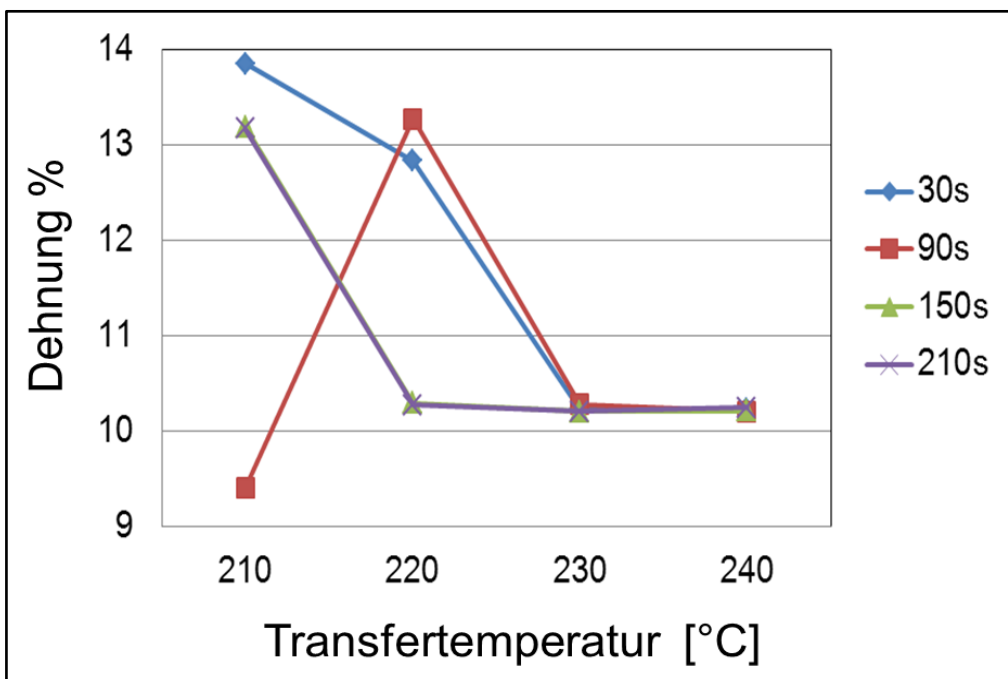


Abbildung 59: Einfluss der Transferzeit und Transfertemperatur auf die Dehnung des Polyestersubstrates bei einer Kraft von 1000 daN

Die Abbildung 60 zeigt das thermische Verhalten des untersuchten Polyestersubstrates bei Erhöhung der Temperatur. Diese Messung wird mit einem „Differential Scanning Calorimetry DSC“ durchgeführt. Die Änderung des Polymeraufbaus mit steigender Temperatur wird in Literaturstellen wie [94] und [95] beschrieben und wird zur Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit verwendet:

Bei einer Glasübergangstemperatur, die bei dem untersuchten Polyestersubstrat bei 81,96 °C liegt, können sich die Polymerketten aufgrund der hohen Nebenvalenzbindungen im Polyestermaterial nicht bewegen. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Beweglichkeit der Polymerketten im amorphen Bereich zu.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 252,04 °C schmelzen die Kristalle komplett. Das Material besteht nun aus einer amorphen Phase. In der Abkühlungsphase beginnt die Kristallisation bei 184,7 °C.

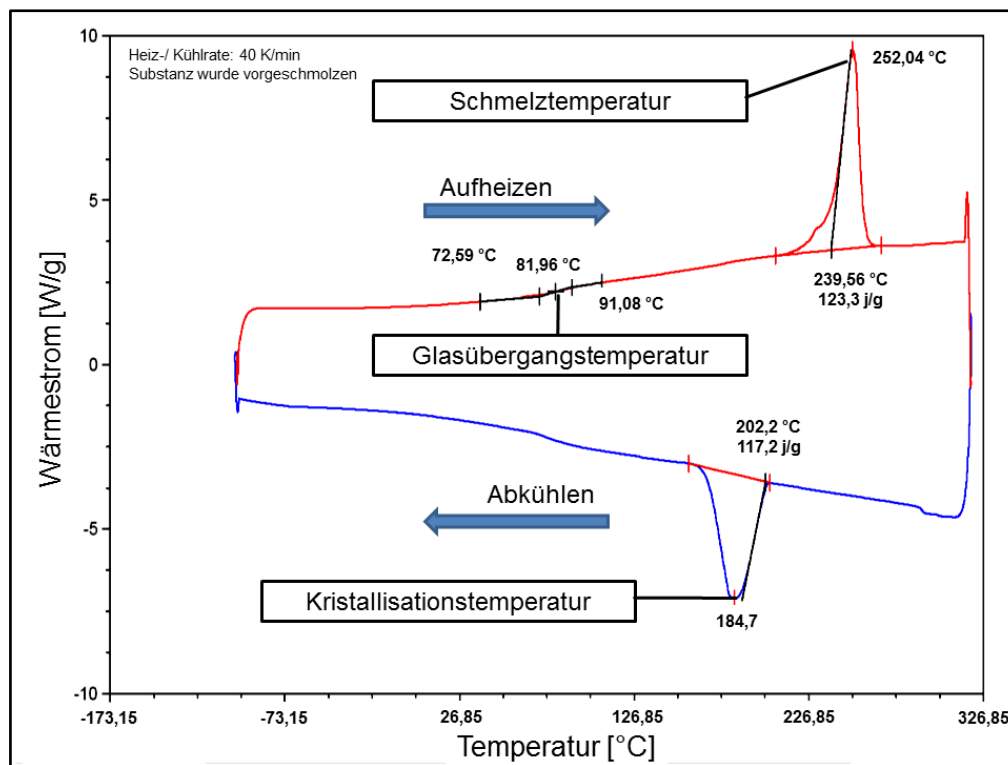


Abbildung 60: Differential Scanning Calorimetry DSC-Prüfung eines Polyestersubstrates zur Bestimmung von Glasübergang-, Schmelz- und Kristallisationstemperatur

Beim Thermo-Sublimationstransferdruck wird nahe des Kristallschmelzbereiches gearbeitet. Die Nebenvalenzbindungen, die die Polymerketten zusammenhalten, lösen sich teilweise ab. Die Beweglichkeit der Molekülketten steigt, sodass die Diffusion der Farbmoleküle in das Polyestermaterial ermöglicht wird. Gleichzeitig verschieben sich die Molekülketten im Kristallbereich unkontrollierbar, da die Nebenvalenzbindungen abnehmen. Als Folge ändert sich der Aufbau der Kristalle.

Im amorphen Bereich orientieren sich die Molekülketten durch eine steigende Beweglichkeit neu. Der kristalline Anteil nimmt ab, was zur Erhöhung der Bruchkraft führt (Abbildung 58). Durch Verformung der Vernetzung der Polymerketten in den originalen Kristallen sinkt die Qualität der Kristalle, die durch die Thermofixierung erzielt wurde. Die unkontrollierbare Vernetzung der Polymerketten in den neuen Kristallen verfügt über keine optimale Qualität. Diese verhindert die parallele

Bewegung der Molekülketten aneinander und reduziert als Folge die Dehnung (Abbildung 59).

Weiterhin führt die Anwesenheit von Farbkristallen zwischen den Polymerketten offensichtlich zur Beeinträchtigung der Vernetzung dieser miteinander und reduziert die elastische Beweglichkeit, was die Dehnung des Polyestersubstrates reduziert.

#### 4.3.2 Einfluss des Verschnittes

Das Farbkonzentrat wird mit einem Verschnitt gemischt. Der Verschnitt beinhaltet Additive um die rheologischen Eigenschaften der Druckfarbe einzustellen und Bindemittel um die Farbpigmente auf dem Transferpapier zu fixieren. Wie schon in Kapitel 2.1.2 erwähnt, darf der Verschnitt die Sublimation und den Transfer der Druckfarbe auf das Polyestersubstrat nicht verhindern. Um diesen Effekt zu untersuchen, werden Druckfarben für Tiefdruck in definierten Kombinationen vorbereitet (Tabelle 12).

Tabelle 12: Kombinationen der Druckfarben zur Untersuchung des Einflusses des Verschnittes auf den Farbtransfer, Druckfarbe: Schwarz

Druckfarbe	Konzentrat der Druckfarbe %	Verschnitt %	Wasser %
Farbe-1	40	60	0
Farbe-2	40	45	15
Farbe-3	40	30	30
Farbe-4	40	15	45
Farbe-5	40	0	60

Diese Farben werden per Tiefdruckverfahren auf das Transferpapier aufgebracht; danach wird die Farbe unter Transferbedingungen (30 s, 210 °C) auf das Polyester-substrat umgedruckt.

Als Maß für den Einfluss der Farbkombination auf den Farbtransfer wird der Reflexion  $\hat{R}$  verwendet (Gl. 24).

Es zeigt sich in Abbildung 61, dass die Druckqualität mit zunehmendem Wasseranteil schlechter wird. Der Reflexion  $\hat{R}$  wird leicht reduziert.

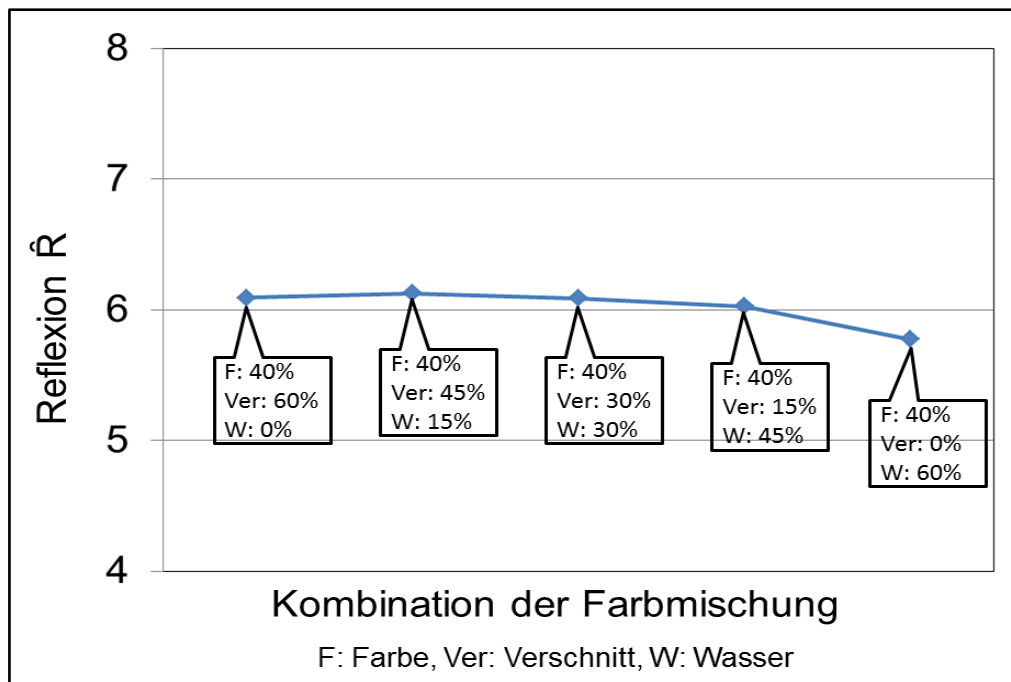


Abbildung 61: Einfluss der Anteile von Verschnitt und Wasser auf die Reflexion  $\bar{R}$

Dies kann wie folgt interpretiert werden: Das Konzentrat der Druckfarbe beinhaltet kein Bindemittel und keine Additive zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften. Deshalb wird die Druckqualität schlechter. Die Bindemittel binden die Farbpigmente an die Oberfläche des Transferpapiers und verhindern die Flüchtigkeit der Farbmoleküle. Deshalb steigt die transferierte Farbmenge auf dem Polyester-Substrat mit dem Wasseranteil in der Druckfarbe und die Reflexion  $\bar{R}$  nimmt ab.

**Fazit:** Der Transfer der Druckfarben wird vom Verschnitt nicht verhindert. Der Verschnitt ist mit Wasser verdünnbar, die Einstellung der rheologischen Eigenschaften ist möglich.

#### 4.3.3 Transfertemperatur, Transferzeit und Farbkonzentration

Giles [20] berichtete, dass die Lichtechtheit eines gefärbten Textilsubstrates mit zunehmender Farbkonzentration im Färbegrad zu einem Maximum steigt, dann abfällt und schließlich wieder ansteigt. Diese Aussage wird beim Thermo-Sublimations-transferdruck durch Änderung der Konzentration der Druckfarben untersucht.

Zur Untersuchung der **Farbkonzentration** wird das Farbkonzentrat mit dem Verschnitt im gewünschten Verhältnis gemischt (Tabelle 13). Nach dem Auftrag der Druckfarbe auf das Transferpapier wird diese auf das Polyestersubstrat umgedruckt (Transferzeit 90 s, Transfertemperatur 210 °C). Zwischen der Heizplatte und dem Transferpapier befindet sich ein Schutzpapier.

Tabelle 13: Kombinationen der Druckfarben zur Untersuchung des Einflusses der Farbkonzentration auf den Farbtransfer, Druckfarbe: Schwarz

Druckfarbe	Konzentrat der Druckfarbe %	Verschnitt %	Wasser %
Farbe-1	10	90	0
Farbe-2	20	80	0
Farbe-3	30	70	0
Farbe-4	40	60	0
Farbe-5	50	50	0

Abbildung 62 zeigt, dass die Reflexion  $\hat{R}$  mit zunehmender Farbkonzentration sinkt.

Dies wird wie folgt interpretiert: Die Farbmenge, die auf das Transferpapier gedruckt wird, entspricht unter gleichen Druckbedingungen der Farbkonzentration. Die verfügbare Farbmenge auf dem Transferpapier wird mit steigender Farbkonzentration größer. Entsprechend Gl. 26 nimmt der Farbtransfer unter konstanten Transferbedingungen mit steigender Farbkonzentration zu, während die Reflexion  $\hat{R}$  abnimmt.

**Fazit:** Die transferierte Farbmenge auf dem Polyestersubstrat steigt mit Erhöhung der Farbkonzentration. Die Reflexion  $\hat{R}$  sinkt und die Farben werden satter.

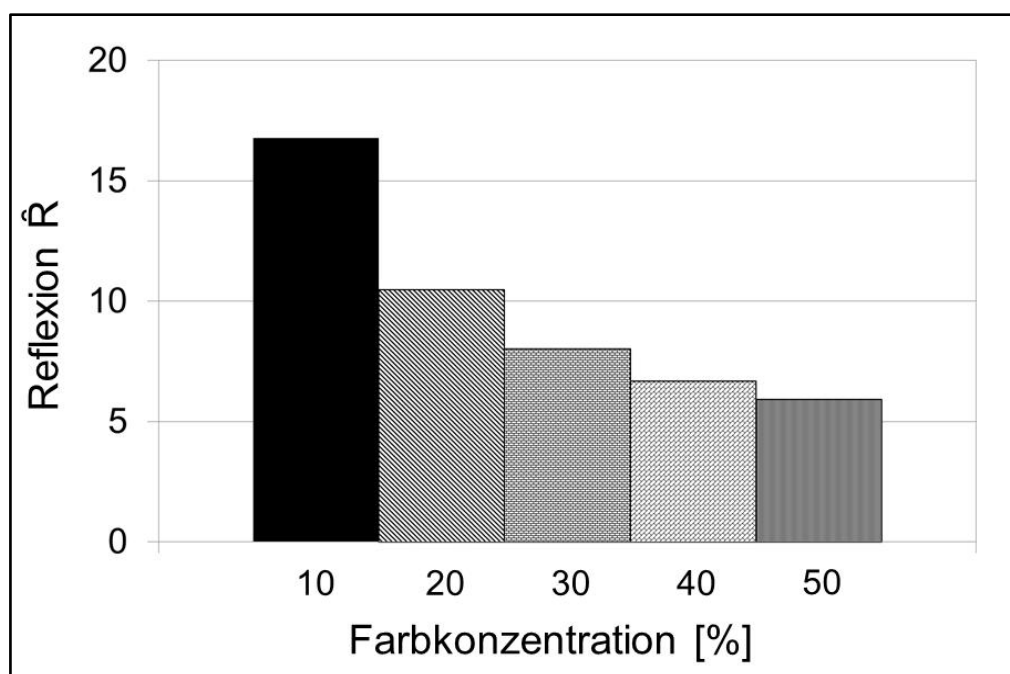


Abbildung 62: Änderung der Reflexion  $\hat{R}$  des mit schwarz bedruckten Substrates mit der zunehmenden Farbkonzentration

Beim Transfer der Druckfarbe bildet die Druckfarbe keine Schicht auf der Oberfläche des Polyestersubstrates. Stattdessen diffundieren die Farbmoleküle von der Gasphase

in das Polyestermaterial (Abbildung 57). Wird die Temperatur der Umgebung niedriger, steigen die Anziehungskräfte zwischen den Farbmolekülen. Dies kann zur Bildung kleiner Kristalle führen. Die Beweglichkeit der Polymerketten sinkt und die Nebenvalenzbindungen verbinden diese miteinander, sodass die Farbkristalle innerhalb des Polyestermaterials gehalten werden.

Theoretisch steigt die Lichtechtheit wenn sich größere Farbmengen auf dem Polyestersubstrat befinden oder wenn die Farbkristalle größer werden. Der Grund dafür ist, dass der Zeitaufwand zum Abbau der Farbmenge länger wird.

Abbildung 63 zeigt, dass der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  des schwarz bedruckten Polyester-substrates mit zunehmender Farbkonzentration sinkt und die Lichtechtheit steigt. Abbildung 64 zeigt, dass der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  bei Magenta mit zunehmender Farbkonzentration zunächst sinkt und dann wieder steigt.

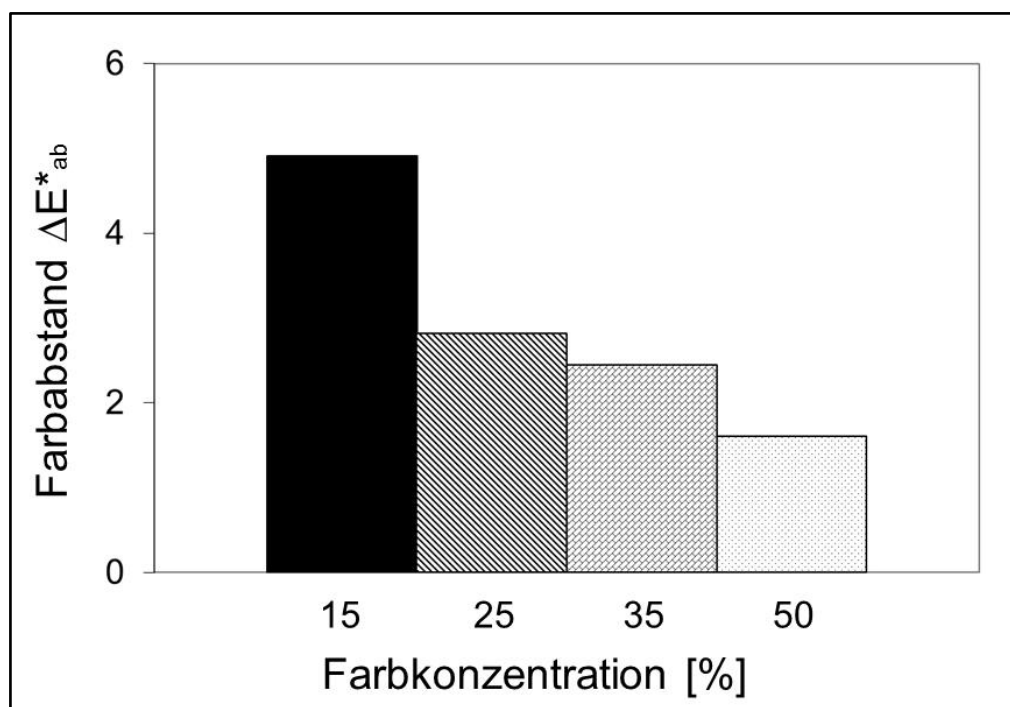


Abbildung 63: Änderung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  mit der Farbkonzentration, Druckfarbe Schwarz, Belichtungszeit 124 h hinter Fensterglas

Dies kann wie folgt interpretiert werden: Die unterschiedlichen Diffusionsverhalten der Farbmoleküle sind in diesem Fall von ihrem chemischen Aufbau abhängig. Anzahl und Natur der Substituenten beeinflussen die Wechselwirkungskräfte zwischen Farbmolekül und Farbmolekül sowie Farbmolekül und Polyestersubstrat. Diese Anziehungskräfte können, je nach Natur der Substituenten des Farbmoleküls, Van der Waals-, Ionen-, Dipolkräfte oder Wasserstoffbrücken sein. Sie beeinflussen die Diffusion der Farbmoleküle in das Polyestermaterial sowie die Bildung der Farbkristalle. Offensichtlich können Moleküle der schwarzen Druckfarbe leichter in das Polyestermaterial diffundieren, während die Diffusion der Magenta-Moleküle bei

bestimmter Konzentration verhindert wird. Deren Farbkristalle befinden sich nahe der Oberfläche und sind durch Oxidations- und Reduktionsmittel sowie Strahlen leicht angreifbar.

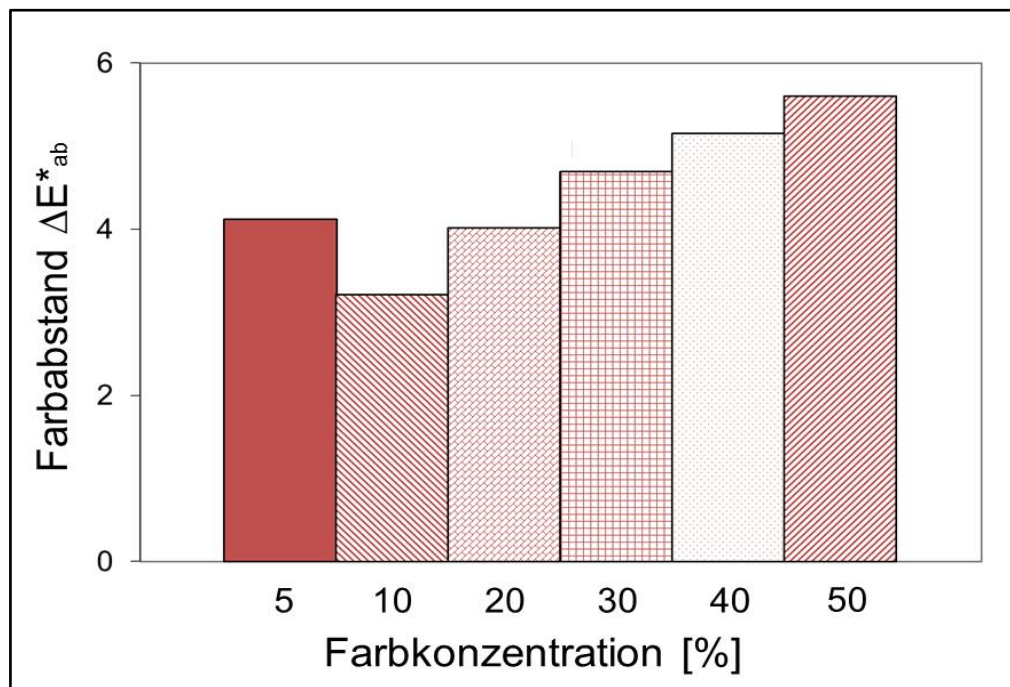


Abbildung 64: Änderung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  mit der Farbkonzentration, Druckfarbe: Magenta, Belichtungszeit 124 h hinter Fensterglas

**Fazit:** Jede Druckfarbe verhält sich anders und hat eine optimale Konzentration, die eine hohe Lichtechtheit erzielen kann. In dieser Arbeit werden die Konzentrationen der Druckfarben wie folgt festgelegt (Tabelle 14):

Tabelle 14: Formulierung der Tiefdruckfarben in CMYK, die einen niedrigen Farbabstand über die Belichtungszeit aufweisen

Druckfarbe	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb
Konzentratanteil	40%	25%	20%	35%
Verschnittanteil	60%	75%	80%	65%
Wasseranteil	0	0	0	0

Burkinshaw [61] berichtete, dass die Farben durch Erhöhung der Färbungstemperatur, Verlängerung der Färbungszeit sowie Erhöhung der Farbkonzentration mehr im Polyester material aufgenommen werden können. Durch Erhöhung der Färbungstemperatur steigt auch die Homogenität der Farbe auf dem Polyester-substrat.

Bell [62] hat in seiner Arbeit untersucht, wie sich ein kationischer Farbstoff in der Querrichtung einer Nylon-Faser verteilt (Abbildung 65). Wie die Abbildung zeigt,

sammeln sich die Farbmoleküle nicht an der Faseroberfläche, sondern diffundieren in der Querrichtung des Fasermaterials. Durch Verlängerung der Färbungszeit können die Farbmoleküle tiefer diffundieren und die Menge des Farbmittels im Fasermaterial steigt.

Giles [20] berichtete, dass Farbmoleküle, die tiefer ins Polyester material diffundieren, eine bessere Lichtechtheit aufweisen. Der Grund dafür ist, dass die Polyesterschicht mehr Schutz vor Oxidations- und Reduktionsmitteln sowie Strahlen bietet.

Diese Grundkenntnisse werden oft bei der Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit verwendet [20], [61], [62].

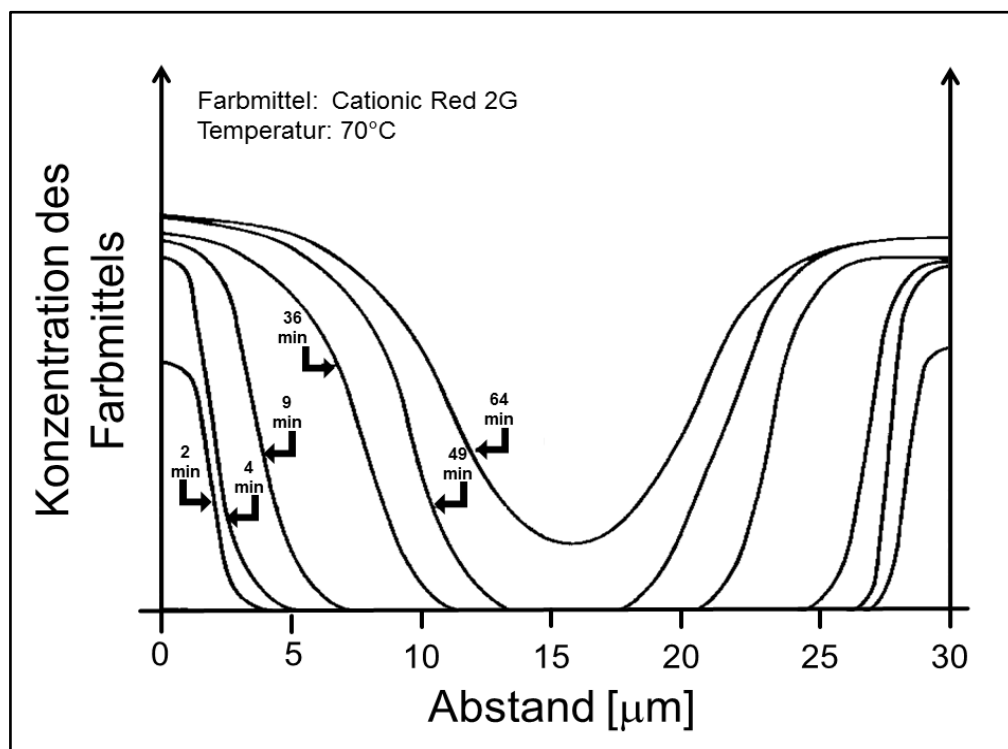


Abbildung 65: Verteilung eines Farbstoffs in Querrichtung einer Nylon-Faser (Durchmesser 30 µm) mit Angabe der Färbungszeit [62]

Basierend auf diesen Grundkenntnissen wird der Einfluss der **Transfertemperatur** und **Transferzeit** auf den Farbtransfer und die Lichtechtheit untersucht. Die Versuchsparameter sehen wie folgt aus (Tabelle 15):

Tabelle 15: Versuchsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Transfertemperatur und Transferzeit auf den Farbtransfer und die Lichtechtheit

Druckfarbe	Transfertemperatur	Transferzeit	Farbkonzentration
Schwarz	variabel	30 s	50%
Schwarz	210 °C	variabel	50%



Es zeigt sich (Abbildung 66), dass

- die Reflexion  $\hat{R}$  des bedruckten Polyestersubstrates mit steigender Transfer-temperatur und Transferzeit sinkt.
- die Tendenz des Einflusses der Transfertemperatur auf die Reflexion  $\hat{R}$  im Bereich (200-230 °C) größer ist als die Tendenz des Einflusses der Transferzeit.

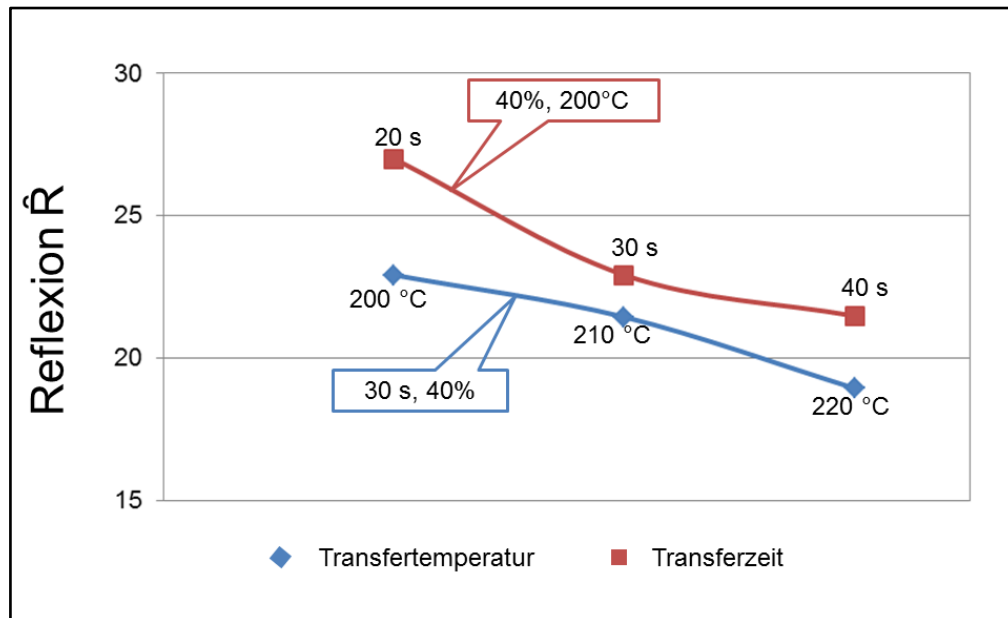


Abbildung 66: Einfluss der Transferzeit und Transfertemperatur auf die Reflexion  $\hat{R}$ , Druckfarbe: Schwarz

Der Grund hierfür ist: Die Verlängerung der Transferzeit ermöglicht, dass mehr Farbmoleküle sublimieren und in das Polyestermaterial diffundieren können. Durch die Erhöhung der Transfertemperatur werden die Lücken zwischen den Polymerketten größer, was die Diffusion der Farbmoleküle vereinfacht. Deshalb können in der selben Zeit mehr Farbmoleküle in das Polyestermaterial diffundieren.

**Fazit:** Eine bestimmte Reflexion  $\hat{R}$  kann entsprechend Abbildung 66 durch eine Kombination der Farbkonzentration, Transfertemperatur und Transferzeit erzielt werden. Das bedeutet, wenn der Thermo-Sublimationstransferdruck mit einer kurzen Transferzeit gewünscht ist, kann der Farbauftrag durch Erhöhung der Transfer-temperatur erzielt werden (siehe Abbildung 67).

Die Farbmoleküle diffundieren unter den Transferbedingungen direkt in das Polyestermaterial (siehe Abbildung 65). Das Polyester bietet für die Farbmoleküle eine Schutzschicht vor dem Ausbleichen. Je tiefer die Farbmoleküle im Polyestermaterial diffundieren, desto höher ist die Lichtechtheit. Als Maß für diesen Effekt wird der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  genommen. Das bedeutet, dass die Druckfarben, deren Moleküle

tiefer im Polyestermaterial diffundieren, einen niedrigeren Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  aufweisen.

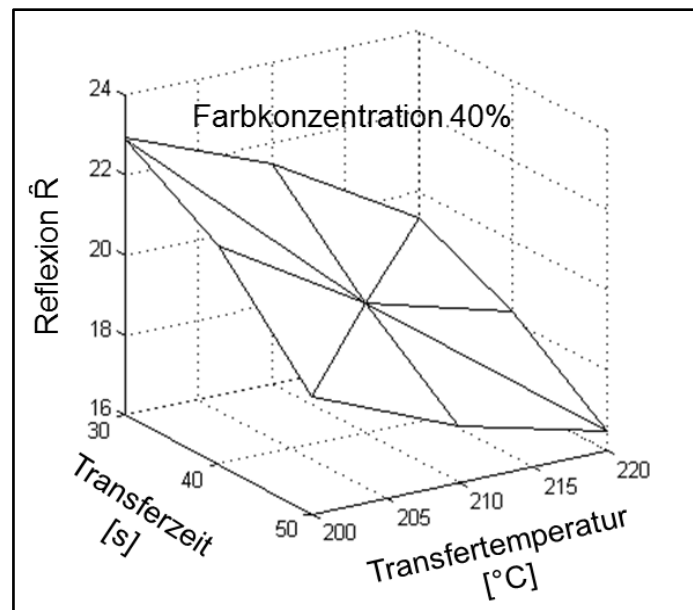


Abbildung 67: Erzielen einer Reflexion  $\bar{R}$  durch die Kombination von Transfertemperatur, Transferzeit und Farbkonzentration; Druckfarbe: Schwarz

Abbildung 68 stellt den Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  der oben genannten Testreihen dar und zeigt folgendes:

- Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  sinkt mit Transferzeit und Transfertemperatur.
- Die Tendenz des Einflusses der Transfertemperatur auf den Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  ist größer als die Tendenz des Einflusses der Transferzeit.

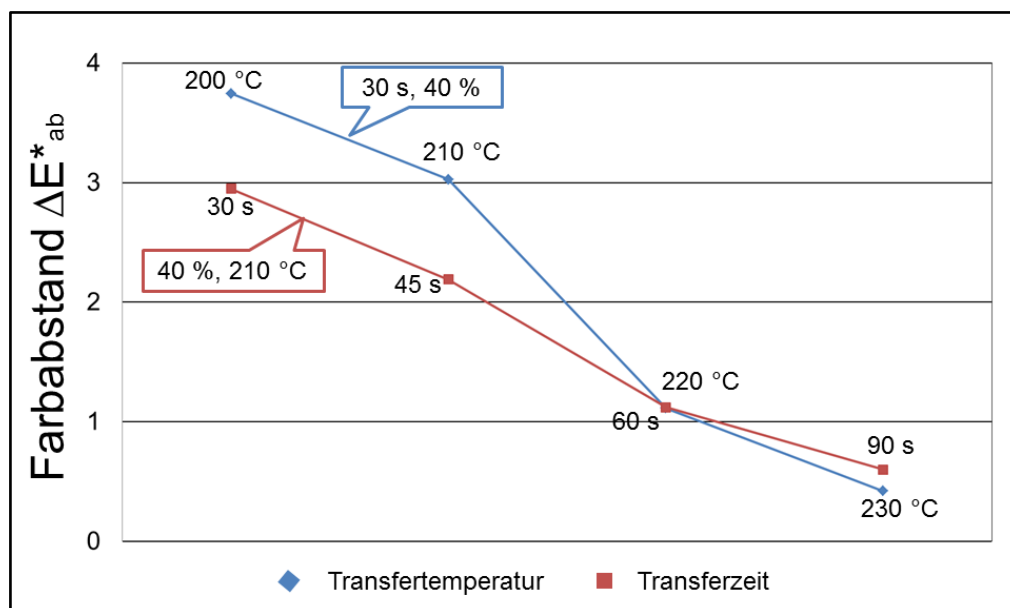


Abbildung 68: Einfluss der Transferzeit und Transfertemperatur auf den Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$ ; Druckfarbe: Schwarz; Belichtungszeit 70 h unter Tageslicht

Dies lässt sich wie folgt interpretieren: Je höher die Transfertemperatur und je länger die Transferzeit ist, umso mehr Farbmoleküle werden auf das Polyestersubstrat transferiert. Der Abbau einer größeren Farbmenge benötigt eine längere Zeit. Beide Parameter zwingen zusätzlich die Farbmoleküle tiefer in das Polyestermaterial zu diffundieren. Dies erhöht die Lichtechtheit, weil die Farbmoleküle vom Polyestermaterial geschützt werden. Weiterhin führt die Erhöhung der Transfertemperatur zu Änderungen im Polyestermaterial. Die Lücken zwischen den Polymerketten werden größer und die Farbmoleküle können tiefer in das Polyestermaterial diffundieren. Diese Änderungen treten bei der Verlängerung der Transferzeit nicht ein. Deshalb wird die Lichtechtheit bei Erhöhung der Transfertemperatur stärker verbessert.

**Fazit:** Die Verbesserung der Lichtechtheit ist durch Verlängerung der Transferzeit und Erhöhung der Transfertemperatur möglich.

Der Einfluss von Transfertemperatur, Transferzeit und Farbkonzentration auf den Farbtransfer vom Transferpapier auf das Polyestersubstrat und auf die Lichtechtheit des bedruckten Polyestersubstrates gilt auch für die Druckfarben Cyan, Magenta und Gelb und wird nachfolgend dargestellt (siehe Abbildung 69 bis Abbildung 72).

Es zeigt sich (Abbildung 69), dass

- der Einfluss der Transferzeit auf die Reflexion  $\bar{R}$  von der Druckfarbe abhängig ist.
- die Erhöhung der Reflexion  $\bar{R}$  durch Verlängerung der Transferzeit von 30 s auf 90 s bei Cyan 13,5 %, Magenta 5,5 % und Gelb 3,4 % beträgt.

Dies lässt sich wie folgt erklären: Das Verhalten ist vom chemischen Aufbau der Farbmoleküle der jeweiligen Farbe abhängig. Offensichtlich sind die Moleküle der Farben Gelb und Magenta klein und besitzen im Vergleich zu Cyan eine niedrigere Sublimationsenergie. Deshalb ist es möglich, innerhalb einer Transferzeit von 30 s fast die maximale Farbmenge auf das Polyestersubstrat zu transferieren. Bei Verlängerung der Transferzeit auf 90 s befindet sich auf dem Transferpapier nur eine kleine Menge der gelben Druckfarbe, die innerhalb dieser 60 s zum Transfer bereit ist.

Cyan verfügt offensichtlich über eine höhere Sublimationsenergie. Deshalb reicht eine Transferzeit von 30 s nicht zum Transfer der maximalen Farbmenge. Eine Verlängerung der Transferzeit auf 90 s ist erforderlich um die restliche Farbmenge vom Transferpapier zu übertragen.

**Fazit:** Die Verlängerung der Transferzeit erhöht die transferierte Farbmenge; die Reflexion  $\bar{R}$  nimmt ab und die Farben werden satter.

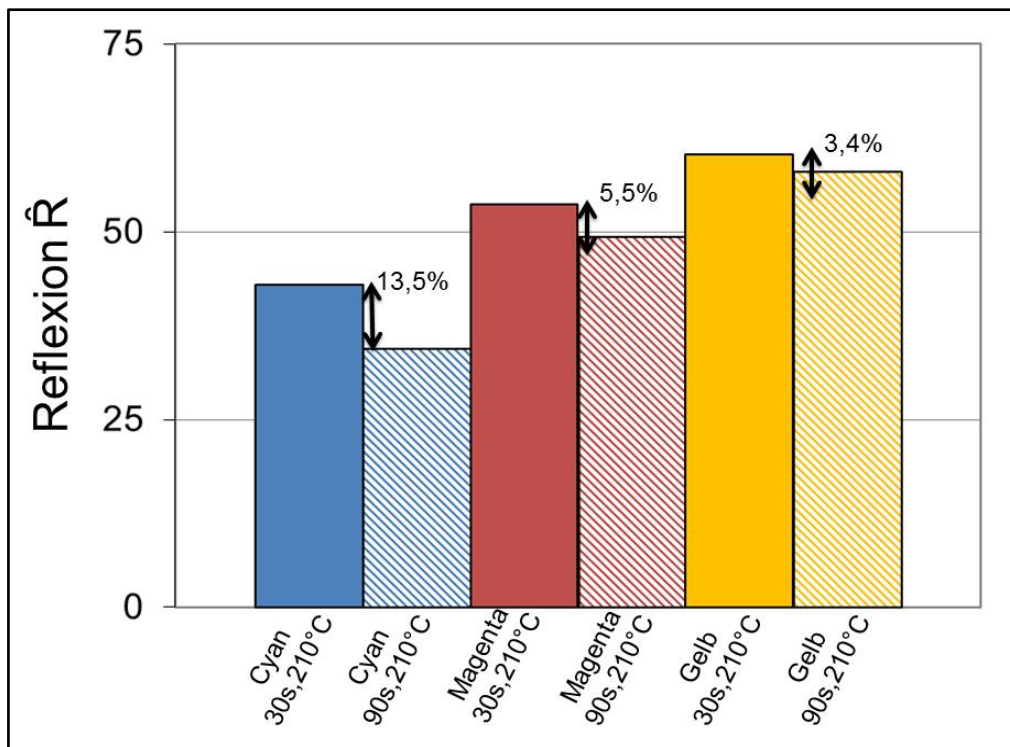


Abbildung 69: Einfluss der Transferzeit auf Reflexion  $\hat{R}$  der Druckfarben Cyan, Magenta und Gelb

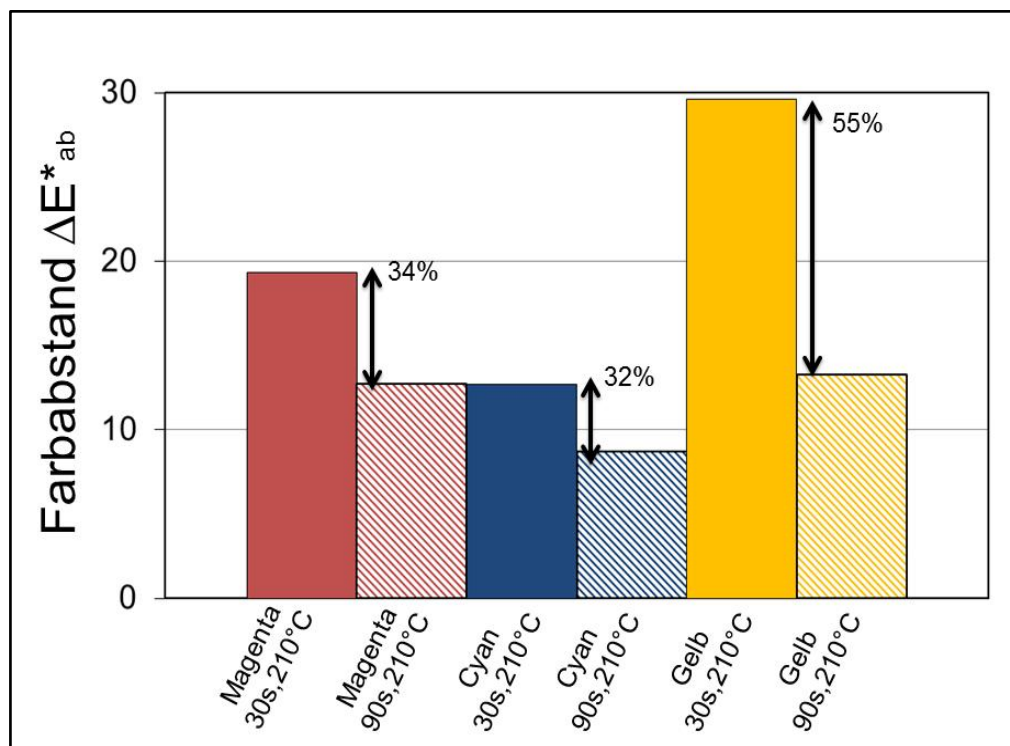


Abbildung 70: Einfluss der Transferzeit auf den Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  der Druckfarben in CMY, Belichtungszeit 120h unter Tageslicht

Abbildung 70 zeigt, dass bei Verlängerung der Transferzeit von 30 s auf 90 s der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  wie folgt sinkt: Magenta 34 %, Cyan 32 %, Gelb 55 %.

Dies wird wie folgt interpretiert: Die Verlängerung der Transferzeit begünstigt nicht nur den Transfer der Farbmoleküle, sondern auch die Diffusion dieser Farben in das Polyestermaterial und somit die Lichtechtheit des bedruckten Polyestersubstrates. Dieser Einfluss unterscheidet sich wie bei der Reflexion  $\bar{R}$  je nach Druckfarbe.

Die Druckfarben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz verfügen über einen unterschiedlichen chemischen Aufbau. Sie unterscheiden sich in Sublimationsenergie sowie Natur und Anzahl der Substituenten. Deshalb unterscheidet sich das Diffusionsverhalten bei gleichem Polyestersubstrat unter gleichen Transferbedingungen von einer Druckfarbe zur anderen.

Die Druckfarben Gelb und Magenta haben im Vergleich zu Cyan offensichtlich eine niedrigere Sublimationsenergie, deshalb ist die transferierte Farbmenge innerhalb von 30 s größer. Die Wärmeenergie in der Zeit von 30 s auf 90 s zwingt die Farbmoleküle tiefer in das Polyestermaterial zu diffundieren; sie werden durch das Polyestermaterial besser vor Oxidations- und Reduktionsmitteln sowie Strahlen geschützt.

**Fazit:** Die Verlängerung der Transferzeit zwingt die Farbmoleküle tiefer in das Polyestermaterial zu diffundieren; der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  nimmt ab und die Lichtechtheit wird verbessert.

Es zeigt sich in Abbildung 71, dass die Reflexion  $\bar{R}$  mit der Erhöhung der Transfer-temperatur von 210 °C auf 230 °C wie folgt abnimmt: Cyan (20,27 %), Magenta (8,23 %) und Gelb (3,8 %).

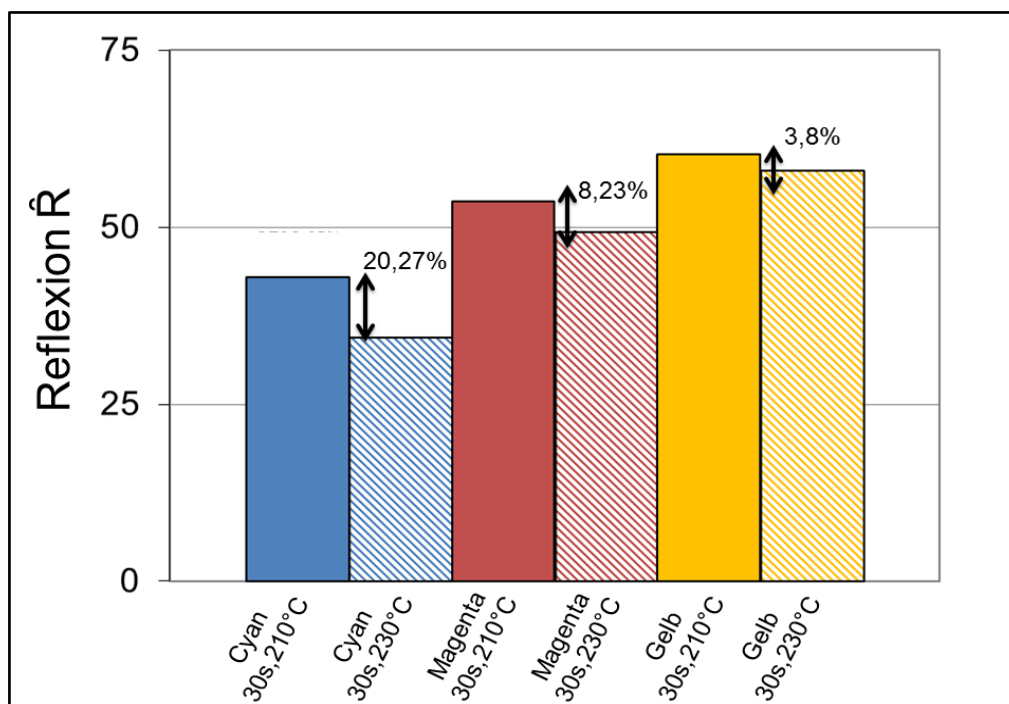


Abbildung 71: Einfluss der Transfertemperatur auf die Reflexion  $\bar{R}$  der Druckfarben in CMY

Dies lässt sich wie folgt erklären: Durch Erhöhung der Transfertemperatur von 210 °C auf 230 °C ist die sublimierte Farbmenge in der selben Zeit (30 s) größer. Dies führt zur Erhöhung der transferierten Farbmenge, da die Diffusion von der Ausgangskonzentration (sublimierte Farbmenge) abhängig ist (Gl. 26). Die Druckfarbe Cyan weist eine höhere Sublimationsenergie auf, deshalb ist eine höhere Transfer-temperatur erforderlich um die transferierte Farbmenge zu erhöhen.

**Fazit:** Die Erhöhung der Transfertemperatur erhöht die transferierte Farbmenge der Druckfarben CMY; die Reflexion  $\bar{R}$  nimmt ab und die Farben werden satter.

Abbildung 72 zeigt, dass der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  bei Cyan um 51 %, bei Magenta um 47 % und bei Gelb um 41 % sinkt.

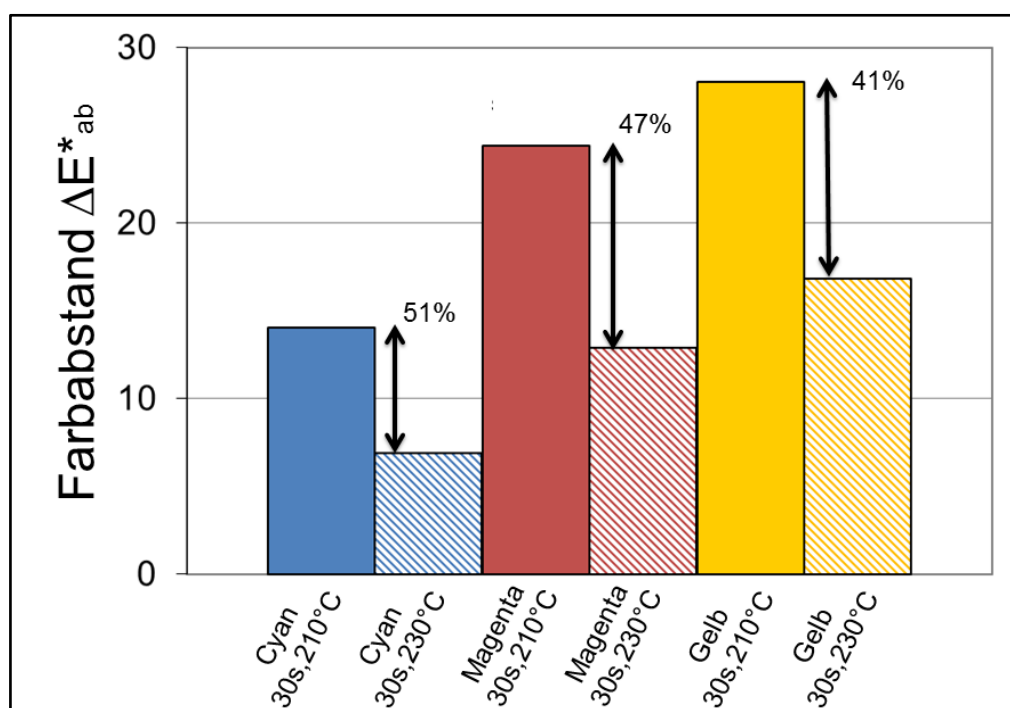


Abbildung 72: Einfluss der Transfertemperatur auf den Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  der Druckfarben in CMY, Belichtungszeit 140 h unter Tageslicht

Dieses Ergebnis erklärt sich dadurch, dass das Polyester-material durch Erhöhung der Transfertemperatur Änderungen im Aufbau unterliegt. Die Beweglichkeit der Polymerketten steigt und die Verteilung der amorphen/kristallinen Bereiche wird verändert. Daher können die Farbmoleküle einfacher und tiefer in das Polyester-material diffundieren. Die erhöhte sublimierte Farbmenge führt offensichtlich zur Erhöhung der transferierten Farbmenge von Cyan, Magenta und Gelb, deren Farbmoleküle tiefer im Polyester-material diffundieren können.

**Fazit:** Die Erhöhung der Transfertemperatur zwingt die Farbmoleküle tiefer in das Polyester-material zu diffundieren; der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  nimmt ab und die Lichtechtheit wird verbessert.

### **Zusammenfassung des Einflusses der Parameter Transfertemperatur, Transferzeit und Farbkonzentration:**

1. Die Begünstigung des Farbtransfers der Druckfarben CMYK und die Erhöhung der Lichtechtheit des bedruckten Polyestersubstrates ist durch eine Erhöhung von Transfertemperatur oder Farbkonzentration oder aber Verlängerung der Transferzeit möglich.
2. Der Einfluss aller genannten Parameter unterscheidet sich von Druckfarbe zu Druckfarbe.
3. Die genannten Parameter sind kombinierbar. Wenn die Farbkonzentration konstant bleibt und eine Transfertemperatur über 210 °C vermieden werden soll, ist es möglich, ein bestimmtes Niveau von Farbwerten (Reflexion  $\hat{R}$ ) und Lichtechtheit (Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$ ) durch Verlängerung der Transferzeit zu erreichen.
4. Die Menge der Druckfarbe auf dem Polyestersubstrat beeinflusst die Lichtechtheit. Viel wichtiger ist aber, wie tief die Farbmoleküle im Polyestermaterial diffundieren können.
5. Bei der Produktion befinden sich die Druckfarben CMYK nebeneinander auf dem Transferpapier. Deshalb ist eine einheitliche, möglichst effektive Transferzeit und Transfertemperatur für alle Druckfarben erforderlich.

#### **4.3.4 Einfluss der Größe der Farbpigmente**

Die Farbpigmente werden mit Dispersionsmitteln und anderen Hilfsmitteln auf eine bestimmte Größe gemahlen. Somit wird eine ausreichende Grenzfläche gewährleistet um die Farbpigmente in das Trägermaterial (Wasser, Lösemittel) zu dispergieren. Dies beeinflusst offensichtlich nicht nur die Dispergier- und Druckfähigkeit der Druckfarbe sondern auch die Wärmeübertragung, da das spezifische Volumen mit abnehmender Größe der Farbpigmente zunimmt.

In dieser Versuchsreihe werden folgende Varianten untersucht:

- Farbe-6: Konzentrat ohne weitere Bearbeitung, wird durch eine Zugabe von Verschnitt in Tiefdruckfarbe formuliert.
- Farbe-7: Konzentrat ohne weitere Verdünnung wird 60 min gemahlen, dann wird eine Tiefdruckfarbe entsprechend der Farbe-6 durch eine Zugabe von Verschnitt formuliert.
- Farbe-8: Konzentrat wird mit Verschnitt im Verhältnis 50:50 formuliert und 60 min gemahlen, dann wird eine Tiefdruckfarbe entsprechend der Farbe-6 durch eine Zugabe von Verschnitt formuliert.

Die Farben aller Varianten werden auf das gleiche Transferpapier gedruckt, getrocknet und auf das gleiche Polyestersubstrat unter gleichen Transferbedingungen (210 °C und 30 s) transferiert.

Es zeigt sich (Abbildung 73), dass der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  sinkt, wenn das Konzentrat der Farbe über 60 min gemahlen wird. Das Mahlen des Konzentrates mit oder ohne Verdünnung mit dem Verschnitt hat in dieser Versuchsreihe keinen Einfluss auf die Lichtechtheit. Beide Varianten verfügen über ähnliche Ergebnisse.

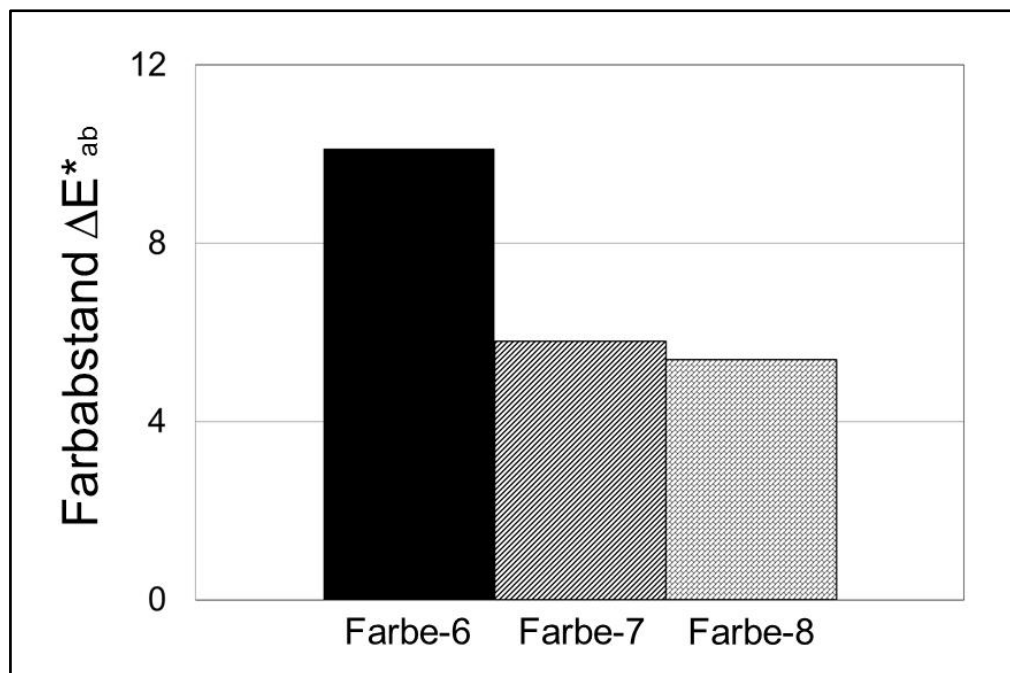


Abbildung 73: Einfluss der Größe der Farbpigmente auf den Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  eines bedruckten Polyestersubstrates, Belichtungszeit 120 h unter Tageslicht

Dies lässt sich wie folgt interpretieren: Die Wärmeübertragung steigt mit abnehmender Größe der Farbpigmente, da das spezifische Volumen steigt. Das bedeutet, dass kleine Farbpartikel schneller sublimieren können als große. Somit wird ermöglicht, dass innerhalb der Transferzeit von 30 s mehr Farbmoleküle sublimieren, auf das Polyestersubstrat transferiert und tiefer in das Polyestermaterial diffundieren können. Die Lichtechtheit des bedruckten Substrates wird erhöht und die Farben werden satter.

**Fazit:** Die Erhöhung der Lichtechtheit der Druckfarben ist durch Reduzierung der Größe der Farbpigmente möglich.



## 4.4 Transferpapier

Der Wärmetransport im Transferpapier wird durch die Wärmeleitfähigkeit oder die Temperaturleitfähigkeit beschrieben. Aufgrund des Temperaturunterschiedes fließt beim Thermo-Sublimationstransferdruck im stationären Zustand ein Wärmestrom von der Heizplatte über das Transferpapier zum Polyestersubstrat. In diesem Fall wird der Wärmetransport über das Transferpapier mit der Wärmeleitfähigkeit beschrieben. Diese beschreibt wie viel Wärme über das Transferpapier transportiert wird.

Wenn sich die Temperatur des Transferpapiers ändert, liegt ein instationärer Zustand vor. Aufgrund der kurzen Aufheizzeiten ist dies der vorherrschende Fall beim Thermo-Sublimationstransferdruck. Der Wärmetransport hängt zusätzlich von der Wärmekapazität ab und wird mit der Temperaturleitfähigkeit beschrieben. Diese beschreibt wie schnell sich die Temperatur im Transferpapier ausbreitet [80], [82], [83], [84].

Die Messung der Temperaturleitfähigkeit kann durch Puls- oder Modulationsmethode durchgeführt werden. Bei der Modulationsmethode wird die Probe punktförmig erhitzt und die Ausbreitung der Temperatur vom Zentrum gemessen. Bei der Puls-methode wird die Oberfläche der Probe mit einem kurzen Heizimpuls (z.B. Laser oder Xenonlampe) erwärmt. Der zeitliche Temperaturverlauf wird auf der Unterseite gemessen. Aus der Anstiegszeit des Signals wird die Temperaturleitfähigkeit ermittelt [91], [92].

An dieser Stelle wird auf eine genaue Untersuchung der Eigenschaften des Wärmetransports im Transferpapier verzichtet. Es wird nur der phänomenologische Ansatz verfolgt, indem der Einfluss verschiedener Transferpapiere auf den Wärmetransport untersucht wird. Der Farbtransfer auf das Polyestersubstrat und die Lichtechtheit des bedruckten Polyestersubstrates infolge dieses Einflusses werden untersucht.

### 4.4.1 Prüfstand

Diese Versuchsreihe wird mit der Heißprägemaschine *Baier Geba 6* mit den Einstellungen (Temperatur: 210°C, Zeit: 30 s, Druck: 3,5 kN) durchgeführt. Die Heizplatte fährt mit einer Temperatur von 210 °C runter und trifft auf das Transferpapier. Innerhalb der Transferzeit (z.B. 30 s) breitet sich die Wärme im Transferpapier aus. Der zeitliche Verlauf der Temperatur auf der Unterseite des Transferpapiers wird innerhalb der Transferzeit durch ein Thermoelement der Firma TMH (Mantelthermoelement Typ T mit 0,5 mm Durchmesser) gemessen. Als Signalkonditionierung dient ein *National Instruments PXI* System mit einer Analog-Digitalwandler-Karte. Das Thermoelement befindet sich zwischen Transferpapier und Polyestersubstrat. Unter dem Polyestersubstrat reduziert eine Isolierschicht die Wärmeübertragung auf die Unterplatte. Um die Verfärbung der

Isolierschicht zu vermeiden wird ein normales Kopierpapier als Schutzpapier verwendet. Der Aufbau des Prüfstandes wird in Abbildung 74 detailliert beschrieben.

Die in dieser Untersuchung verwendeten Transferpapiere werden in Tabelle 16 durch das Flächengewicht charakterisiert. Die Papier-1, Papier-2 und Papier-3 werden für Inkjet-Druck verwendet, während das Papier-4 speziell für Tiefdruck ist. Alle Komponenten des Prüfstandes (bis auf das Transferpapier) bleiben bei den Versuchen konstant. Die Versuche werden hintereinander durchgeführt.

Tabelle 16: Eigenschaften der untersuchten Transferpapiere

Transferpapier	Papier-1	Papier-2	Papier-3	Papier-4
Flächengewicht [g/m <sup>2</sup> ]	70	95	140	66

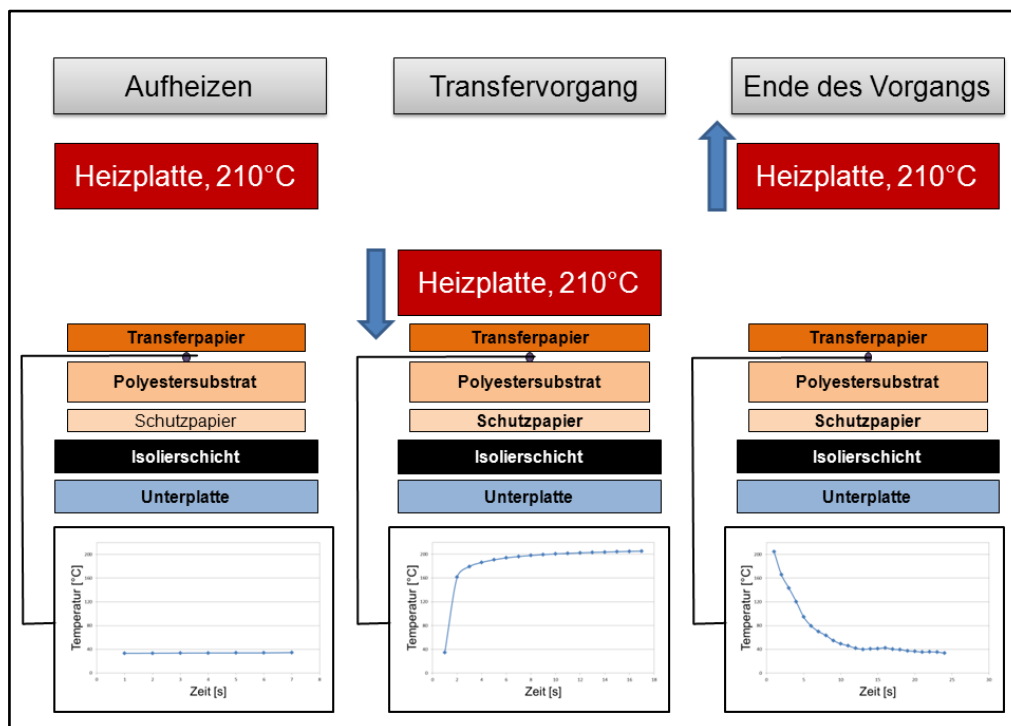


Abbildung 74: Prüfstandaufbau zur Untersuchung des Einflusses des Transferpapiers auf den Farbtransfer und die Lichtechtheit

#### 4.4.2 Wärmetransport

In dieser Untersuchung werden unbedruckte Transferpapiere (Papier-1 und Papier-3) verwendet. Die Charakterisierung des Transferpapiers erfolgt über ein Temperaturprofil, welches die zeitlichen Änderungen der Temperatur an der Messstelle darstellt. Temperaturprofile von Papier-1 und Papier-3 über 30 s sowie Papier-1 über 60 s werden in Abbildung 75 dargestellt.

Die Ergebnisse in Abbildung 75 können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die gemessene Temperatur steigt zunächst sehr schnell, danach steigt sie langsam weiter bis zum maximalen Wert am Ende des Transfervorgangs. Innerhalb von 30 s beträgt die maximale Temperatur 205,5 °C bei Papier-1 und 200,5 °C bei Papier-3.
- Bei der Verlängerung der Transferzeit auf 60 s steigt die Temperatur am Ende des Transfervorganges bis zum maximalen Wert von 208,5 °C bei Papier-1.
- Das Temperaturprofil von Papier-1 unterscheidet sich bei 30 s von dem Temperaturprofil von Papier-3.

Die Wärmeübertragung entsteht aufgrund des Temperaturunterschiedes zwischen Ober und Unterseite des Transferpapiers. An der Unterseite des Transferpapiers herrscht Raumtemperatur während die Oberseite beim Herabfahren der Heizplatte der Presse schnell erwärmt wird. Die Wärme breitet sich im Transferpapier aus und die Unterseite des Transferpapiers wird schnell erwärmt. Da der Temperaturunterschied zwischen Ober- und Unterseite des Transferpapiers sehr groß ist, steigt die gemessene Temperatur zunächst sehr schnell. Mit der steigenden Temperatur an der Unterseite des Transferpapiers sinkt der Temperaturunterschied, deshalb fließt weniger Wärme über das Transferpapier bis das System den stationären Zustand mit der Heizplatte erreicht. Die Sorte der Fasern, Füllstoff, Beschichtung sowie Dicke des Transferpapiers beeinflussen die Eigenschaften des Wärmetransports. Deshalb zeigen Papier-1 und Papier-3 verschiedene Temperaturprofile.

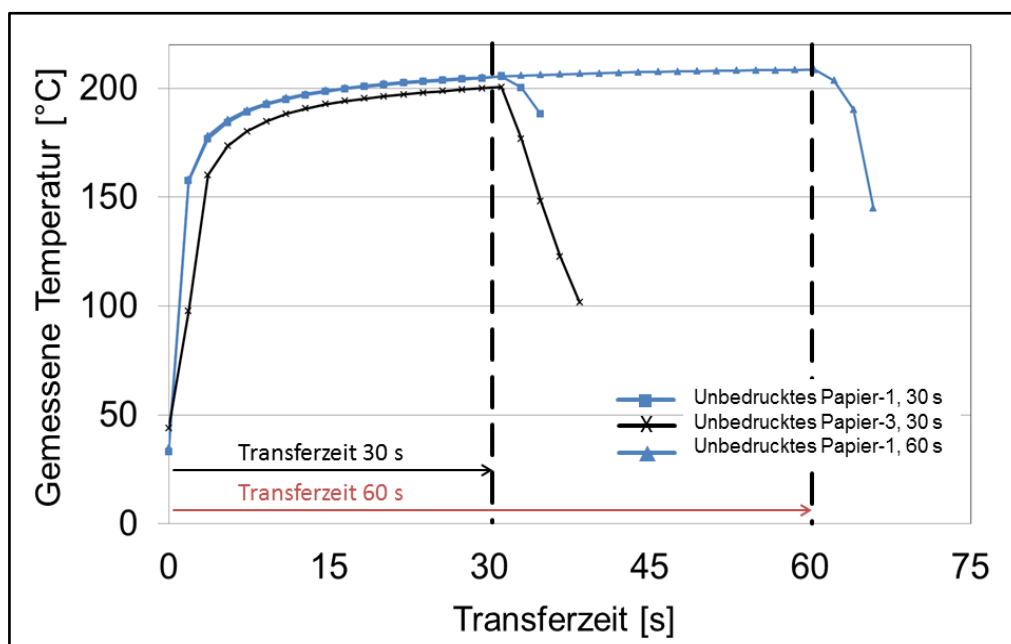


Abbildung 75: Das Temperaturprofil über die Transferzeit, Papier-1 und Papier-3 sind unbedruckt; Transferzeit 30 s und 60 s

Innerhalb von 30 s wird der stationäre Zustand zwischen dem Transferpapier und der Heizplatte nicht erreicht. Bei Verlängerung der Transferzeit auf 60 s kommt das Transferpapier näher an den stationären Zustand, die Temperatur steigt auf 208,5 °C.

Das Temperaturprofil kann durch eine exponentielle Funktion dargestellt werden (Abbildung 75):

$$T = T_0 \cdot \exp(b/t) \quad \text{Gl. 27}$$

mit: T: gemessene Temperatur,  $T_0$ : Temperatur der Heizplatte,  
t: Zeit, b: Konstante

Die Konstante b ist materialabhängig und unterscheidet sich von Transferpapier zu Transferpapier. Sie beträgt bei Papier-1 (-0,6) und bei Papier-3 (-1,2).

**Fazit:** Die Ausbreitung der Temperatur im Transferpapier ist vom Aufbau des Transferpapiers abhängig. Je höher das Flächengewicht ist, umso langsamer breitet sich die Temperatur aus. Deshalb wird die Temperatur am Ende des Transfervorgangs niedriger. Das Temperaturprofil eines jeden Versuches kann durch exponentielle Funktion beschrieben werden. Die Konstante b dieser Funktion kann zur Charakterisierung des Transferpapiers verwendet werden. Diese ist offensichtlich prüfstandabhängig. Durch Messung der Temperaturleitfähigkeit nach einer standardisierten Methode wie Puls- oder Modulationsmethode kann das Transferpapier prüfstandunabhängig charakterisiert werden. Mit dieser Materialkonstante können die Transferpapiere miteinander verglichen und ihr Einfluss auf den Farbtransfer sowie die Lichtechtheit vorhergesagt werden.

Weiterhin wird in dieser Arbeit der Einfluss der Farbschicht und der Druckfarbe selbst auf den Wärmetransport untersucht. Alle Farbkonzentrate werden entsprechend der empfohlenen Konzentrationen mit dem gleichen Verschnitt verdünnt, unter gleichen Druckbedingungen auf das gleiche Transferpapier (Papier-4) gedruckt und unter gleichen Transferbedingungen (210 °C, 30 s) auf das Polyestersubstrat transferiert.

Es zeigt sich (Abbildung 76), dass die maximale Temperatur am Ende des Transfervorgangs von 204,5 °C bei Cyan bis 206 °C bei Magenta variiert und unter der maximalen Temperatur des unbedruckten Transferpapiers von 208 °C bleibt.

Dies kann wie folgt erklärt werden: Die Druckfarbe besteht aus Farbpigmenten, Bindemitteln und weiteren Additiven. Die Farbpigmente sublimieren und diffundieren in das Polyestermaterial, während die anderen Komponenten auf dem Transferpapier bleiben. Die Bindemittel sind auf Polymerbasis (wie Polyvinylbutyral, Ethylcellulose etc.), deren Anteile sich von Druckfarbe zu Druckfarbe unterscheiden. Die Farbpigmente, die sich in ihrer Sublimationsenergie unterscheiden, werden in Druckfarben ebenfalls mit unterschiedlichen Anteilen verwendet. Die Dicke der

Farbschicht sowie die Art der Sublimationspigmente und ihre Sublimationseigenschaften können zur Reduzierung der Ausbreitung der Temperatur führen.

**Fazit:** Der Wärmetransport hängt von der Druckfarbe CMYK, dem Druckverfahren (Tief-, Inkjet- oder Siebdruck) und der Formulierung der Druckfarben ab. Für einen optimalen Farbtransfer und die Lichteinheit ist es wichtig, diesen zu untersuchen und entsprechend die eingestellte Transferzeit und Transfertemperatur zu korrigieren.

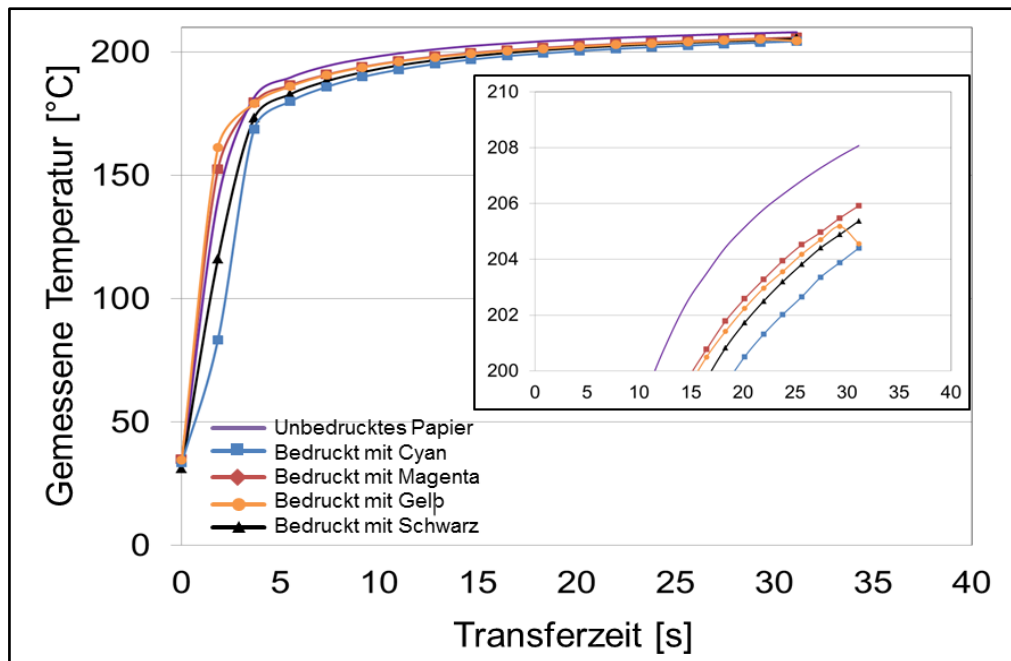


Abbildung 76: Änderung des Temperaturprofils mit den Druckfarben CMYK im Vergleich zum unbedruckten Transferpapier; Papier-4

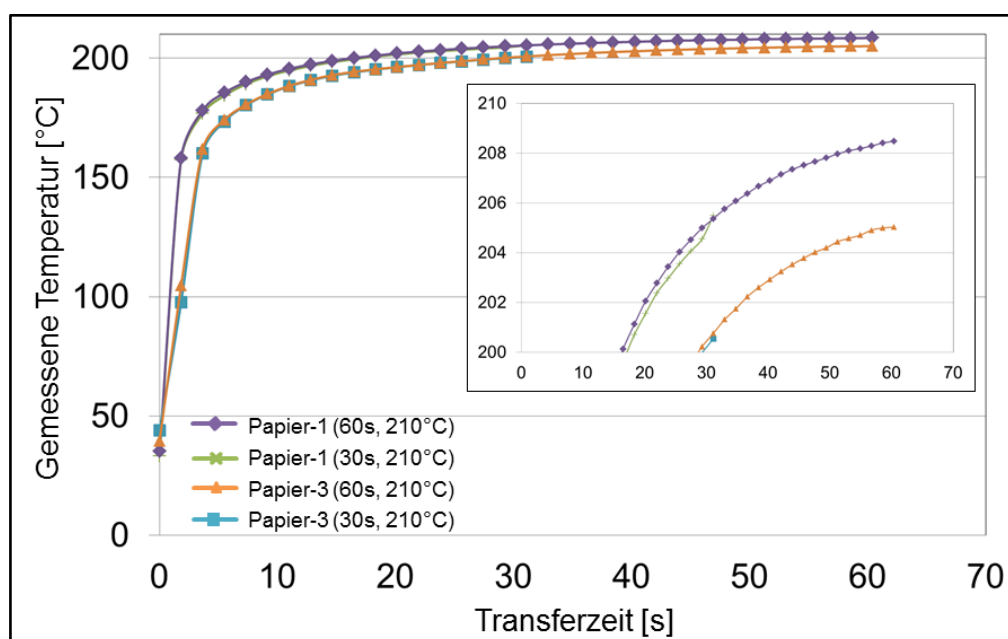


Abbildung 77: Einfluss des Transferpapiers auf die maximale gemessene Temperatur. Papier-1 und Papier-3 sind unbedruckt

Die in Abbildung 77 dargestellten Transferpapiere verfügen über den gleichen chemischen Aufbau und unterscheiden sich lediglich im Flächengewicht (Papier-1: 70 g/m<sup>2</sup>, Papier-3: 140 g/m<sup>2</sup>). Das Temperaturprofil des unbedruckten Transferpapiers wird unter Transferbedingungen (210 °C, 30 s und 60 s) getestet.

Es zeigt sich (Abbildung 77), dass Innerhalb von 30 s die gemessene Temperatur bei 206 °C bei Papier-1 und 201 °C bei Papier-3 liegt. Wird die Transferzeit auf 60 s verlängert, beträgt die Temperatur in etwa 205 °C bei Papier-3 und 209 °C bei Papier-1.

Dies wird wie folgt interpretiert: Ein höheres Flächengewicht des Transferpapiers kann den Wärmetransport reduzieren. Eine längere Transferzeit ist nötig, um den stationären Zustand zu erreichen.

**Fazit:** Bei Anwendung von Transferpapier mit unterschiedlichem Flächengewicht soll die eingestellte Transferzeit und Transfertemperatur entsprechend korrigiert werden. Dies ermöglicht den gewünschten Farbtransfer und Lichteinheit zu erreichen.

#### 4.4.3 Farbtransfer und Lichteinheit

Die Sublimationsfarbstoffe fangen bei 180 °C an zu sublimieren. Die Kristalline des Polyesters schmelzen ab 200 °C. Deshalb ist der Temperaturbereich (200-210 °C) beim dem Thermo-Sublimationstransferdruck sehr kritisch. Es wurde bereits festgestellt, dass das Flächengewicht des Transferpapiers sowie die Schicht der Druckfarbe den Wärmetransport über das System Transferpapier-Druckfarbe beeinflussen. Dies beeinflusst als Folge auch den Farbtransfer und die Lichteinheit, welche nachstehend untersucht werden.

Zwei Farbsortimente verschiedener Hersteller (Farbe-9, Farbe-10) in CMYK werden auf die Transferpapiere (Papier-1: 70 g/m<sup>2</sup>, Papier-2: 95 g/m<sup>2</sup>, Papier-3: 140 g/m<sup>2</sup>) mit einem Inkjet-Drucker gedruckt. Diese Papiere verfügen über die gleichen chemischen Eigenschaften und unterscheiden sich in Flächengewicht sowie Dicke (siehe Tabelle 16). Die Druckfarben werden auf das gleiche Polyestersubstrat transferiert (210 °C, 45 s).

Es zeigt sich (Abbildung 78), dass die Reflexion  $\hat{R}$  mit zunehmendem Flächengewicht des Transferpapiers steigt. Der Einfluss des Transferpapiers auf die Reflexion  $\hat{R}$  ähnelt sich bei Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz.

Dies wird wie folgt interpretiert: Mit Erhöhung des Flächengewichts des Transferpapiers ändert sich der Wärmetransport. Das Papier-1 verfügt durch seinen reduzierten wärmeisolierenden Effekt im Vergleich zu Papier-2 und Papier-3 über einen höheren Wärmetransport. Die zunehmende Wärmeenergie führt einerseits zur Beschleunigung der Sublimation und des Farbtransfers auf das Polyestersubstrat und

zum anderen zwingt sie die Farbmoleküle tiefer in das Polyestermaterial zu diffundieren. Dies führt nicht nur zur Änderung in der Helligkeit sondern kann auch Änderungen in Chroma und Buntton verursachen, was zur Änderung des Farbgamut führt.

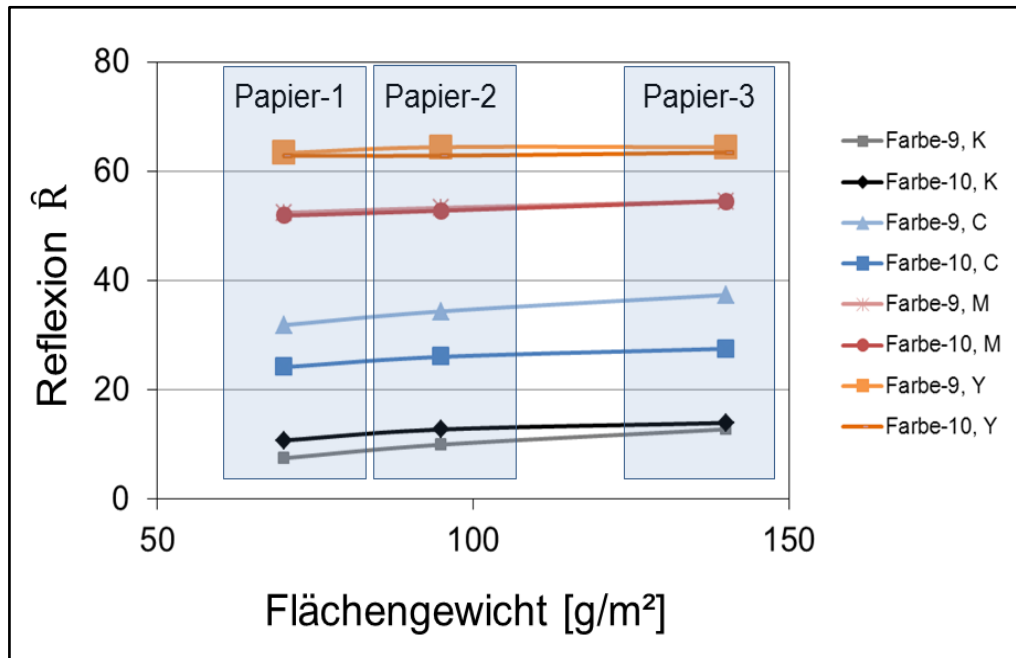


Abbildung 78: Änderung der Reflexion  $\bar{R}$  des bedruckten Polyestersubstrates mit dem Flächengewicht des Transferpapiers. Transferparameter sind (45 s, 210 °C)

**Fazit:** Die Verwendung von Transferpapieren mit unterschiedlichem Flächengewicht beeinflusst den Farbtransfer und die Diffusion der Farbmoleküle in das Polyester-material. Dies ermöglicht das Drucken der Druckfarben mit unterschiedlichen Farbwerten. Das Volumen und die Position des Farbgamuts im Farbraum ist wiederum nicht nur von Druckfarben und Transferbedingungen sondern auch vom Transferpapier abhängig.

Die in Abbildung 78 dargestellten Proben werden im *SUNTEST XLS+* unter gleichen Belichtungsbedingungen über 60 h unter Tageslicht belichtet.

Es zeigt sich (Abbildung 79), dass der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  des bedruckten Polyester-substrates mit dem Flächengewicht des Transferpapiers größer wird.

Das Ergebnis kann wie folgt erklärt werden: Je niedriger das Flächengewicht ist, umso besser wird der Wärmetransport. Dies beschleunigt die Sublimation der Farbmoleküle und erhöht die transferierte Farbmenge auf das Polyester-substrat. Zunehmende Wärmeenergie führt zusätzlich zu Änderungen im Polyester-material, sodass die Farbmoleküle einfacher und tiefer in das Polyester-material diffundieren können. Der Abbau der zunehmenden Farbmenge auf dem Polyester-substrat benötigt längere Zeit. Die Farbmoleküle sind zusätzlich durch das Polyester-material geschützt.

**Fazit:** Je niedriger das Flächengewicht des Transferpapiers ist, desto kleiner ist der Farbabstand. Die Lichtechtheit steigt.

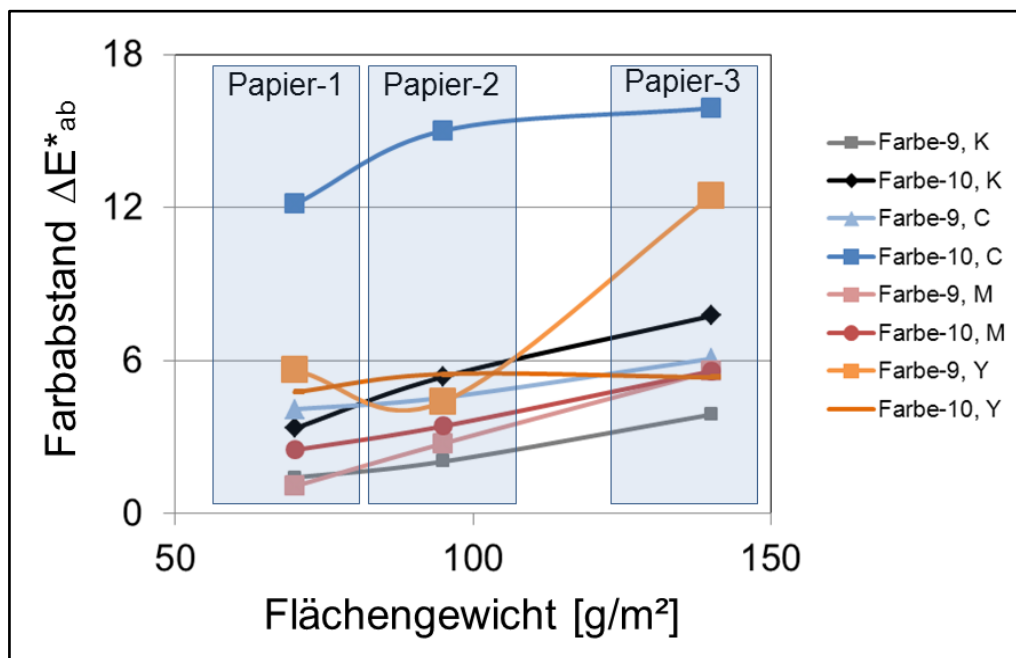


Abbildung 79: Einfluss des Transferpapiers auf den Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  des bedruckten Polyestersubstrates, Belichtungszeit 60 h unter Tageslicht

**Zusammenfassung des Einflusses von Transferpapier:** Vor der Anwendung eines Transferpapiers müssen die thermischen Eigenschaften analysiert werden. Wird der Wärmetransport durch das Transferpapier beeinträchtigt, kann dies durch Erhöhung der Transfertemperatur oder Verlängerung der Transferzeit kompensiert werden, um die gewünschten Transferbedingungen zu erreichen.

Das Temperaturprofil kann durch eine exponentielle Funktion beschrieben werden, deren Konstante  $b$  die Eigenschaften des Transferpapiers beschreibt. Diese Konstante ist ein Maß zum Vergleich des thermischen Verhalten von Transferpapieren und zur Bestimmung der maximalen Temperatur innerhalb einer bestimmten Transferzeit. Diese ist offensichtlich Prüfstandsabhängig. Deshalb wäre es sinnvoller die Temperaturleitfähigkeit mit Puls- oder Modulationsmethode zu messen. Diese ist Prüfstandsunabhängig.

Flächengewicht des Transferpapiers, Druckverfahren, Druckfarben sowie ihrer Zusammensetzung können den Wärmetransport und somit die Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates beeinflussen. Dies kann durch Änderung der Transfer-temperatur oder Transferzeit vermieden werden.



## 4.5 Anwendung von Additiven

Durch Optimierung der Farbformulierung (Farbkonzentration, Verschnitt) und der Transferbedingungen (Transfertemperatur, Transferzeit) sowie der richtigen Auswahl des Transferpapiers konnte die Lichtehtkeit verbessert werden.

Weiterhin wird in dieser Arbeit die Verwendung von Lichtschutzmitteln untersucht. In der Textil- und Polymertechnik werden bereits Lichtschutzmittel wie UV-Absorber und HALS eingesetzt (siehe Kapitel 3.2). Diese Materialien schützen die Produkte vor dem Fotoabbau und können bei Textilien unterschiedlich verwendet werden. Jedes Verfahren verfügt über Vor- und Nachteile. Nachstehend wird der Einfluss der Additive auf die Lichtehtkeit eines bedruckten Polyestersubstrates untersucht. Die Additive werden bei der nassen und/oder trockenen Vor- und/oder Nachbehandlung sowie in Kombination mit der Druckfarbe (gemischt in die Druckfarbe oder gedruckt auf dem Transferpapier vor oder nach der Druckfarbe) eingesetzt.

### 4.5.1 Nasse Vor- und Nachbehandlung

Für diese Verfahren kommen alle Lichtschutzmittel in Frage, die mit den Farben und dem Polyestersubstrat kompatibel sind. In dieser Arbeit werden nur die wasserbasierenden Additive untersucht.

#### a) Nasse Vorbehandlung

Die Additive werden direkt auf dem Polyestersubstrat aufgetragen. Dies kann durch ein übliches Druck-, Coating-, Imprägnier- oder Sprühverfahren geschehen. Nach dem Auftrag wird das Polyestersubstrat getrocknet (Abbildung 80). Aus folgenden Gründen soll die Trocknung bei niedriger Temperatur (um etwa 105 °C) erfolgen:

- Bei hohen Temperaturen kann es zur Diffusion der Lichtschutzmittel kommen. Dies ist aber nicht erwünscht, da sich die Lichtschutzmittel beim nächsten Schritt (dem Transferdruck) viel tiefer als die Farbmittel im Polyestermaterial einbetten. Als Folge können die Lichtschutzmittel das Polyestermaterial vor den Strahlen schützen, nicht aber die Farben.
- Gleichzeitig wird die Wärmebelastung des Polyestersubstrates verhindert, was zur Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften des Substrates führt.
- Weiterhin wird zusätzliche Wärmeenergie gespart, was zur Reduzierung der Produktionskosten führt.

Die Druckfarben werden mittels einem Verfahren wie Coating-, Tief-, Inkjet-, Offset- oder Flexodruck auf das Transferpapier gedruckt. Nach der Trocknung werden sie in einem Transferprozess auf das vorbehandelte Polyestersubstrat transferiert (Abbildung 80).

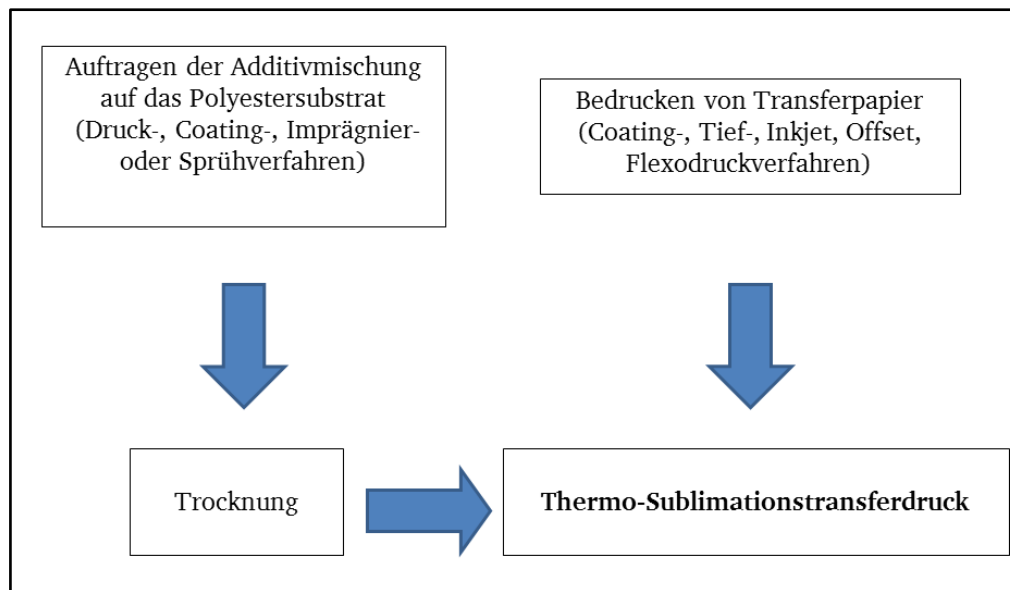


Abbildung 80: Darstellung des Ablaufs des Vorbehandlungsverfahrens eines Polyester-substrates

Die Additive werden in dieser Untersuchung ohne weitere Verdünnung mit der Tiefdruckmaschine *IGT G1 5* auf dem Polyestersubstrat aufgetragen, die Druckfarben mit der *Gallus RCS 330-HD* auf dem Transferpapier. Die Transferbedingungen aller Proben sind (210 °C, 45 s).

Der Einfluss der Vorbehandlung auf den Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  des mit Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz bedruckten Polyestersubstrates ist in Abbildung 81 zu sehen.

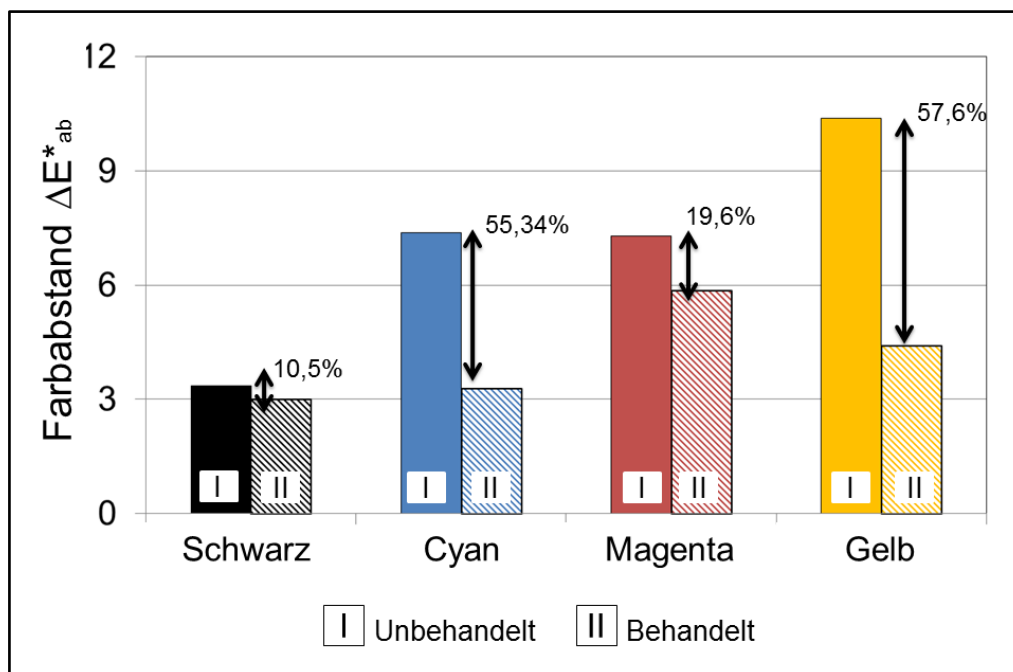


Abbildung 81: Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  eines mit CMYK bedruckten Polyestersubstrates nach Vorbehandlung mit Additiven, Belichtungszeit 120 h unter Tageslicht

Es zeigt sich, dass sich der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  je nach Druckfarbe (CMYK) ändert. Er sinkt von 10 % bei Schwarz bis 60 % bei Gelb nach einer Belichtungszeit von 120 h unter Tageslicht.

Dies kann wie folgt interpretiert werden: Die Wärmeenergie der Transferpresse wird zuerst zur Sublimation der Farbmoleküle vom Transferpapier genutzt. Die restliche Energie zwingt sowohl die Farbmoleküle als auch die Additive in das Polyester-material zu diffundieren. Die Moleküle beider Materialien betten sich auf der gleichen Tiefe im Polyester-material ein und die Additive können Farben und Polyester-material vor Strahlen schützen.

**Fazit:** Die Erhöhung der Lichtehtheit (Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$ ) durch eine Zugabe von speziellen Additiven in einer Vorbehandlung ist möglich. Bei diesem Verfahren werden die gleichen Lichtschutzmittel für alle vier Druckfarben verwendet. Außer der Kompatibilität mit den Druckfarben und dem Polyestersubstrat müssen die Lichtschutzmittel keine besonderen Voraussetzungen erfüllen.

#### b) Nasse Nachbehandlung

Bei diesem Verfahren wird die Druckfarbe auf Transferpapier gedruckt und auf ein unbehandeltes Polyestersubstrat transferiert. Der Auftrag der Additive erfolgt nachträglich mittels einem üblichen Druck-, Coating-, imprägnier- oder Sprühverfahren (Abbildung 82). Diese Additive müssen später thermofixiert werden. Deshalb wird in dieser Arbeit der Einfluss der Temperatur der Thermofixierung auf die Effektivität der Lichtschutzmittel untersucht.

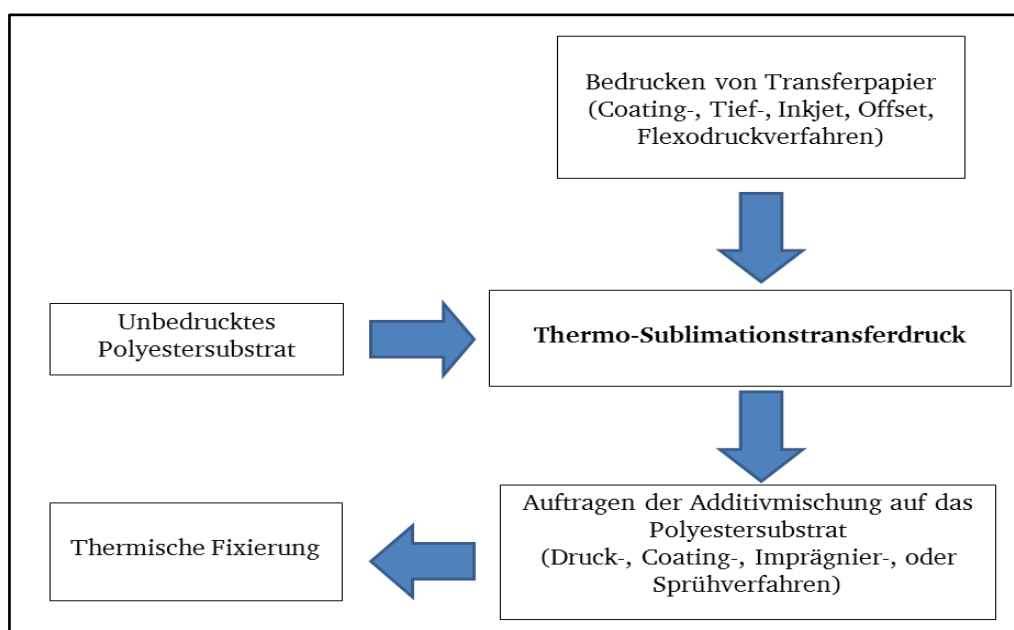


Abbildung 82: Darstellung des Ablaufs des Nachbehandlungsverfahrens eines Polyestersubstrates

Die untersuchten Proben werden zunächst mit einer schwarzen Druckfarbe unter den Transferbedingungen (30 s, 210 °C) bedruckt und in einem Imprägnierschritt nachbehandelt. Die Proben werden in eine Additivlösung eingetaucht und dann zwischen zwei Löschpapieren zur Entfernung der überschüssigen Lösung eingequetscht. Die Konzentration der Additivlösung variiert in 5 %, 15 % und 30 %. Nach der Trocknung erfolgt die Thermofixierung mit der Heißprägemaschine *Baier Geba 6*. Die Zeit wird auf 30 s festgelegt während die Temperatur von 180 °C bis 210 °C in 10 °C-Schritten variiert.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, die in Abbildung 83 dargestellt sind, können wie folgt zusammengefasst werden:

- Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  wird durch die Erhöhung der Temperatur der Thermofixierung reduziert, bei 5 % und 180 °C um etwa 10 %, bei 5 % und 210 °C um etwa 60 %.
- Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  wird durch Erhöhung der Konzentration der Additive reduziert, bei 5 % und 180 °C um etwa 10 %, bei 15 % und 180 °C um etwa 43 %.

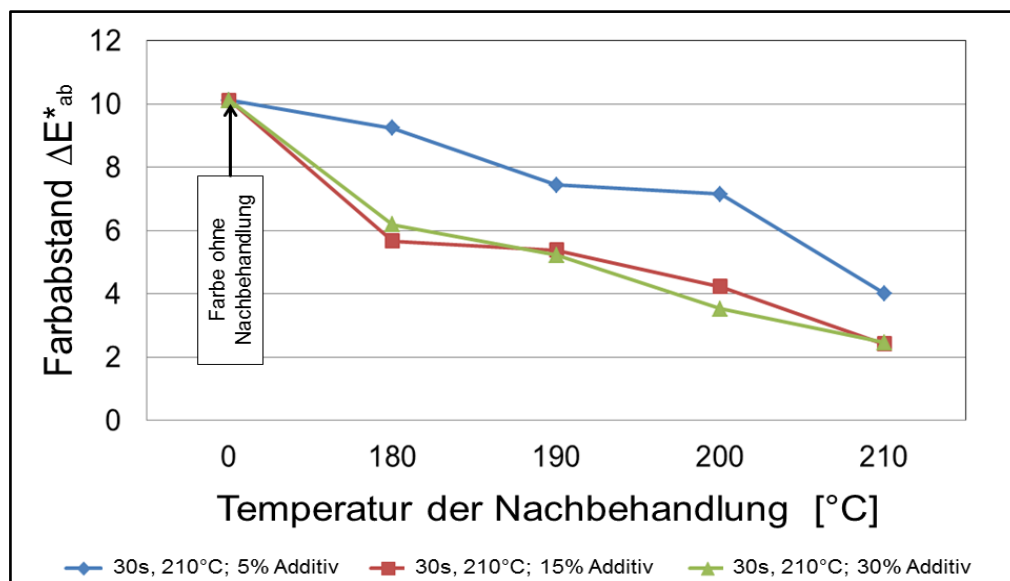


Abbildung 83: Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  durch Erhöhung der Temperatur der Nachbehandlung und Konzentration der Additive, Belichtungszeit 120 h unter Tageslicht, Druckfarbe Schwarz

Diese Ergebnisse werden wie folgt erklärt: Bei der Nachbehandlung bilden die Additive eine Schicht an der Faseroberfläche. Wie die DSC-Analyse „Differential Scanning Calorimetry“ gezeigt hat, fangen die Kristalline des Polyesters bei etwa 200 °C an zu schmelzen. Im Bereich 200-210 °C werden die Lücken zwischen den Polymerketten größer. Die Moleküle der Additive können einfacher und tiefer in das Polyestermaterial diffundieren. Die Farbmoleküle, die sich nahe der Oberfläche

befinden, werden resublimiert, der Rest dringt tiefer im Polyestermaterial ein. Deshalb ist der Farbabstand kleiner umso höher die Temperatur der Nachbehandlung ist.

Die Additive bilden in diesem Verfahren eine Schutzschicht über der Farbschicht. Dies garantiert einen besseren Schutzeffekt im Vergleich zur nassen Vorbehandlung. Die Additive weisen ein spezifisches Absorptionsvermögen auf, welches mit zunehmender Konzentration steigt - deshalb sinkt der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$ .

**Fazit:** Eine Erhöhung der Nachbehandlungstemperatur und der Konzentration der Additive führt zur Erhöhung der Lichteinheit (Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$ ). Allerdings ist der Energieverbrauch bei der Nachbehandlung im Vergleich zur Vorbehandlung höher und somit auch die Produktionskosten. Bei der Nachbehandlung wird das Polyestersubstrat zwei Mal durch eine hohe Temperaturbeanspruchung belastet. Dies beeinträchtigt die mechanischen Eigenschaften (Dehnung, Bruchkraft und Steifigkeit), was bei technischen Textilien nicht erwünscht ist.

#### 4.5.2 Trockene Vor- und Nachbehandlung

Bei diesem Verfahren wird die Additivlösung in zwei Varianten (Additivlösung ohne weitere Verdünnung dargestellt als *Additiv* und verdünnt mit einem Verschnitt im Verhältnis 50:50 dargestellt als *Additiv+Ver*) mit der *Gallus RCS 330-HD* auf das Transferpapier gedruckt.

Die Additive, die in diesem Verfahren eingesetzt werden, sollen unter den Transferbedingungen sublimierbar sein. Dies gewährleistet den Transfer der Additive vom Transferpapier auf das Polyestersubstrat.

Das Polyestersubstrat mit den Additiven wird in dieser Arbeit in folgenden Varianten getestet:

1. **Var.1:** Schwarze Druckfarbe ohne Behandlung
2. **Var.2** (Trockene Vorbehandlung): Die Mischung *Additiv+Ver* wird vom Transferpapier auf das Polyestersubstrat umgedruckt, nur das Additiv wird transferiert. Danach wird die auf einem Transferpapier gedruckte Druckfarbe transferiert.
3. **Var.3** (Trockene Vorbehandlung): Das *Additiv* ohne weitere Verdünnung wird zuerst vom Transferpapier auf das Polyestersubstrat transferiert. Danach wird die auf einem Transferpapier gedruckte Druckfarbe transferiert.
4. **Var.4** (Trockene Nachbehandlung): Die auf einem Transferpapier gedruckte Druckfarbe wird zuerst auf das Polyestersubstrat umgedruckt. Danach wird das *Additiv* ohne weitere Verdünnung vom Transferpapier auf das Polyestersubstrat transferiert.

5. **Var.5** (Trockene Nachbehandlung): Die auf einem Transferpapier gedruckte Druckfarbe wird zuerst auf das Polyestersubstrat umgedruckt. Danach wird die Mischung *Additiv+Ver* vom Transferpapier auf das Polyestersubstrat transferiert.

Zwei Varianten der Transferbedingungen der schwarzen Druckfarbe und des Additivs werden verwendet: 210 °C über 30 s und 210 °C über 90 s. Die Belichtung der Proben erfolgt im *SUNTEST XLS+* unter Tageslicht über 120 h. Die Ergebnisse werden in Abbildung 84 dargestellt.

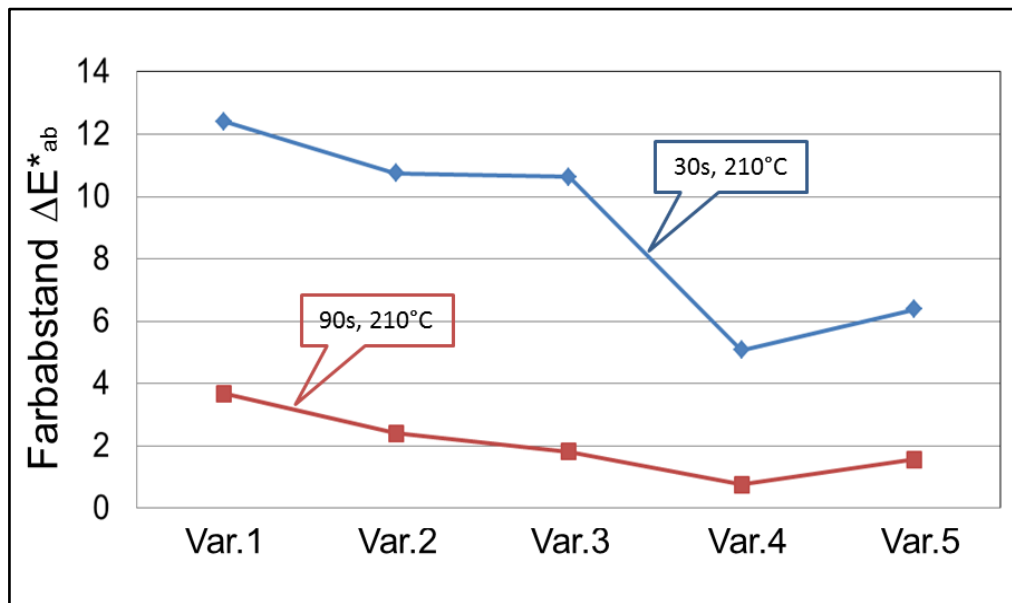


Abbildung 84: Einfluss der Applikations-Varianten und der Transferparameter auf die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$ , Druckfarbe Schwarz, Belichtungszeit 120 h unter Tageslicht

Die Ergebnisse dieser Untersuchung können wie folgt zusammengefasst werden:

- Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  ist von den Applikations-Varianten abhängig.
- Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  sinkt mit zunehmender Konzentration der Additive.
- Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  ist von den Transferbedingungen abhängig. Unter 210 °C und 90 s verfügen die Proben über einen kleineren Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$ . Der Einfluss der Additive bleibt aber von den Applikations-Varianten abhängig.

Diese Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden: Werden Additive vor der Druckfarbe auf das Polyestersubstrat transferiert, wird die Wärmeenergie beim Umdrucken der Druckfarbe zuerst zur Sublimation der Druckfarbe verwendet. Die Wärmeübertragung von der Transferpresse zum Polyestersubstrat führt zunächst zur Diffusion der Farb- sowie Additiv-Moleküle im Polyester material. Die Moleküle betten sich in zwei Schichten ein, die sich überschneiden (oben Farbe, unten Additiv).

Wird die Farbe zuerst transferiert, können die Farbmoleküle beim Additivauftrag noch tiefer im Polyester material diffundieren. Beide Moleküle betten sich in zwei Schichten

ein, die sich überschneiden (oben Additiv, unten Farbe). Die Additivmoleküle bilden eine Schutzschicht oberhalb der Farbschicht. Das bedeutet, dass die Farbmoleküle durch die Additivschicht und zusätzlich durch die Polyesterschicht vor Strahlen geschützt werden. Bei (Var.4 und Var.5) wird festgestellt, dass ein Teil der Farbmoleküle resublimiert. Dies sind vermutlich die Farbmoleküle, die sich nahe der Oberfläche des Polyesters befinden und leicht durch Strahlen angreifbar sind.

Da die Mischung *Additiv+Ver* die Hälfte der Additivmenge im Vergleich zu der Variante *Additiv* beinhaltet, bietet diese weniger Schutz. Jedes Additiv besitzt ein spezifisches Absorptionsvermögen. Je größer die Konzentration des Additivs ist, desto mehr Strahlen werden absorbiert.

**Fazit:** Der Einsatz von Additiven in den Varianten (Var.2, Var.3, Var.4, Var.5) führt zur Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$ . Die Additive verleihen dem bedruckten Polyestersubstrat den besten Schutz, wenn sie eine Schutzschicht über der Farbschicht bilden.

Ein mit Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz bedrucktes Polyestersubstrat wird mit einem Additiv nach **Var.4** behandelt. Der Auftrag der Additive erfolgt nach dem Umdruck der Druckfarbe in einem Transferprozess bei 210 °C über 30 s. Zwischen der Heizplatte und dem Transferpapier befindet sich ein Schutzpapier. Die Belichtungszeit beträgt 120 h unter Tageslicht.

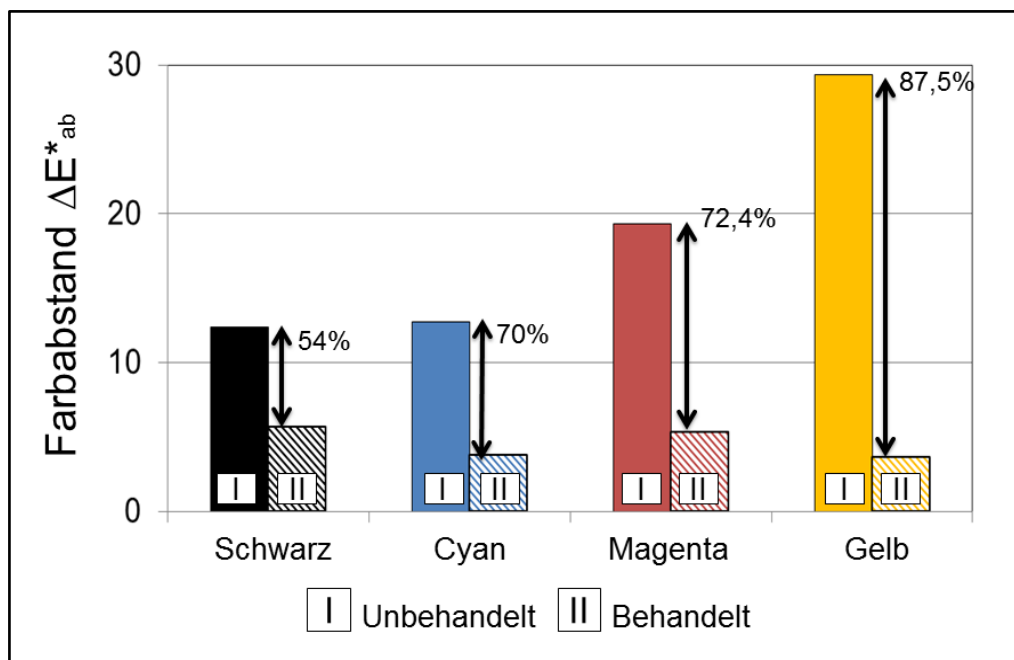


Abbildung 85: Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  durch den Auftrag des Additivs auf einem mit CMYK bedruckten Polyestersubstrat nach dem Transferdruck (Var.4), Belichtungszeit 120 h unter Tageslicht

Es zeigt sich in Abbildung 85, dass die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  von der Druckfarbe CMYK abhängig ist. Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  wird bei Schwarz um etwa 54 % und bei Gelb um etwa 88 % reduziert.

Dies kann wie folgt erklärt werden: Die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  ist mit der Kompatibilität des Absorptionsvermögens der Druckfarbe und der Additive verbunden. Ein Additiv kann einen guten Schutz leisten, wenn es so viel Energie absorbieren kann, wo die Farbe eine Absorptions-Maxima aufweist. Es wurde bereits festgestellt, dass die Farbmoleküle der gelben Druckfarbe durch Verlängerung der Transferzeit oder Erhöhung der Transfertemperatur tiefer im Polyestermaterial diffundieren können und dadurch eine höhere Lichtechtheit aufweisen. Bei der Var.4 wurde die Transferzeit durch den Auftrag der Additive quasi verlängert und der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  reduziert.

**Fazit:** Die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  eines mit CMYK bedruckten Polyestersubstrates ist bei Anwendung der Varianten (Var.2, Var.3, Var.4, Var.5) möglich. Auf die Nassbehandlung des Polyestersubstrates kann verzichtet werden, dies schützt die Umwelt. Da die Additive und die Druckfarben aber separat auf das Transferpapier aufgetragen werden, ist die doppelte Menge von Transferpapier erforderlich, was zur Erhöhung der Kosten führt. Die doppelte Wärmebelastung des Polyestersubstrates beeinträchtigt die mechanischen Eigenschaften wie Bruchkraft, Dehnung und Steifigkeit.

#### 4.5.3 Kombination von Farbe und Additiven

Wie schon in den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2 erwähnt, können die Additive dem bedruckten Polyestersubstrat den besten Schutz verleihen, wenn sie oberhalb der Farbschicht liegen. Deshalb wird in dieser Arbeit eine Versuchsreihe durchgeführt, die die Additive und die Druckfarben im Druckprozess kombiniert. Die Proben werden in folgenden Varianten vorbereitet:

1. **Var.6** (Druckfarbe): Auf das Transferpapier wird nur die Druckfarbe gedruckt.
2. **Var.7** (Druckfarbe dann Additiv): Zunächst wird die Druckfarbe auf das Transferpapier gedruckt und getrocknet. In einem zweiten Schritt wird das Additiv ohne weitere Verdünnung gedruckt und getrocknet.
3. **Var.8** (Additiv dann Druckfarbe): Zunächst wird das Additiv ohne weitere Verdünnung auf das Transferpapier gedruckt und getrocknet – in einem zweiten Schritt folgt die Druckfarbe.
4. **Var.9** (Beimischung): Bei dieser Variante werden die Druckfarben so formuliert, dass sie neben dem Verschnitt auch die Additivlösung beinhalten. Das Mischverhältnis (Additiv-Verschnitt) bleibt bei allen Druckfarben konstant 50:50. Die



Druckfarben mit der neuen Formulierung werden auf das Transferpapier gedruckt und getrocknet.

Alle Varianten werden auf das Polyestersubstrat unter 210 °C, 45 s transferiert. Die Ergebnisse in Abbildung 86 können wie folgt zusammengefasst werden:

- Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  wird durch den Einsatz der Additive bei den Varianten (Var.7, Var.8 und Var.9) reduziert.
- Der Einsatz der Additive nach Var.8 verleiht dem bedruckten Polyestersubstrat aller Farben den besten Schutz.
- Die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  ist von der Druckfarbe (CMYK) abhängig.

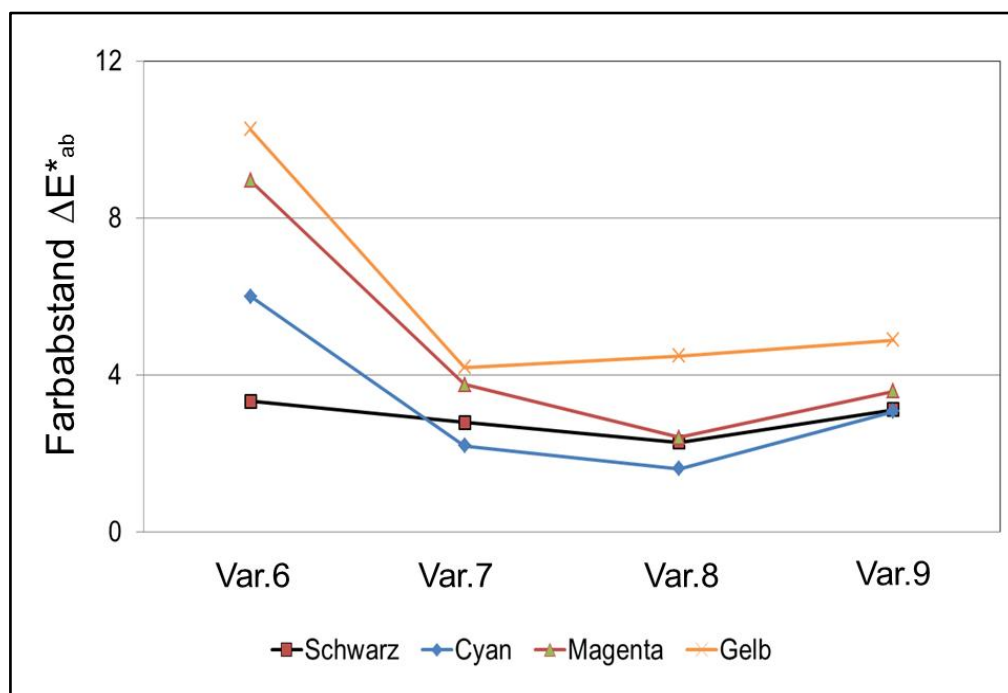


Abbildung 86: Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  durch Ausrüstung der Druckfarbe mit Additiven entsprechend den genannten Varianten, Belichtungszeit 120 h unter Tageslicht

Diese Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden: Werden die Additive auf die Druckfarbe gedruckt (Var.7), sublimieren zunächst die Additiv-Moleküle und diffundieren tiefer in das Polyestersubstrat als die Farbmoleküle. Die Additive bilden eine Schicht unterhalb der Farbschicht. Beide Schichten überschneiden sich und die Additive können einen Teil der Farbmoleküle schützen. Werden die Additive unter der Druckfarbe gedruckt (Var.8), sublimieren zuerst die Farbmoleküle und diffundieren tiefer in das Polyestersubstrat als die Additiv-Moleküle. Die Additive bilden eine Schicht oberhalb der Farbschicht. Beide Schichten überschneiden sich und die Additive können die Farbmoleküle schützen. Werden die Additive in die Druckfarbe gemischt (Var.9), sublimieren Additiv- und Farbmoleküle gleichzeitig und

diffundieren in das Polyestersubstrat. Additiv- und Farbmoleküle bilden eine gemeinsame Schicht und die Additive können die Farbmoleküle schützen.

**Fazit:** Im Vergleich zu den in Kapitel 4.5.2 vorgeschlagenen Varianten kann durch die Var.7, Var.8 und Var.9 die Menge des Transferpapiers auf die Hälfte reduziert werden. Bei den Var.7 und Var.8 ist ein Druck in zwei Schritten erforderlich, was jedoch die Kosten erhöht. Da Druckfarben und Additivlösung wasserbasierend sind, kann es bei der Var.7 zum Auflösen der Farbschicht kommen, was die Druckqualität beeinträchtigt. Um den Druck von Druckfarben und Additivlösung in zwei Schritten zu vermeiden, wird in dieser Arbeit ebenfalls die Var.8 untersucht.

Die Ergebnisse der Var.7, Var.8 und Var.9 entsprechen den Ergebnissen der Kapitel 4.5.1 und 4.5.2 und beweisen, dass die Additive dem bedruckten Substrat den besten Schutz verleihen, wenn sie eine Schutzschicht oberhalb der Farbschicht bilden. Dieser Effekt ist abhängig vom Diffusionsverhalten der Farben und Additive sowie den Transferbedingungen.

## 4.6 Inkjet-Druck

Bei der Durchführung der Druckversuche des Tiefdruckverfahrens wurde festgestellt, dass sich der Farbeindruck je nach Transferzeit und Transfertemperatur ändert. Der Einfluss der Transferbedingungen auf das Farbgamut wird in diesem Kapitel dargestellt. Die Menge der gedruckten Farbe lässt sich durch die Funktion *Maximale Tintenbeschränkung* steuern. Die Verteilung der Farbmenge an der Oberfläche des Transferpapiers wird durch die Funktion *Tröpfchengröße* beeinflusst. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel der Einfluss der Druckkopfeinstellungen *Tröpfchengröße* und *Maximale Tintenbeschränkung* auf die Lichteinheit dargestellt.

### 4.6.1 Farbgamut

Wie in Kapitel 4.3.3 festgestellt, wird die transferierte Farbmenge größer und die Farbmoleküle diffundieren tiefer in das Polyestermaterial je höher die Transfer-temperatur und je länger die Transferzeit ist. Die gedruckten Druckfarben unterliegen Änderungen in relativer Helligkeit, Buntton und Chroma, welche zu Änderungen im Farbgamut führt. Um den Einfluss dieser Parameter auf das Volumen des Farbgamuts zu untersuchen, wird eine Vorlage mit den entsprechenden Informationen erstellt (Abbildung 87). Die RGB-Werte werden in 3 Schritten (0, 128, 255) erstellt, sodass am Ende 27 Farbfelder entstehen. Aus diesen Farben lässt sich das Farbgamut approximieren.

Die gedruckten Druckfarben werden mit unterschiedlichen Transferparametern (Transferzeit: 20 s, 40 s und 60 s; Transfertemperatur: 210 °C, 220 °C und 230 °C) transferiert. Als Maß für das Farbgamut wird das Volumen der konvexen Hülle dieser Farben genommen (Abbildung 88). Die Darstellung und die Volumenberechnung des Farbgamuts erfolgt durch Anwendung der Funktion *ConvexHull* von MATLAB.

Die Ergebnisse in Abbildung 88 können wie folgt zusammengefasst werden:

- Durch Erhöhung der Transfertemperatur wird das Volumen des Farbgamuts größer. Die stärkste Vergrößerung findet bei 20 s statt, wenn die Transfer-temperatur von 210 °C auf 230 °C erhöht wird. Das Volumen nimmt um fast 25 % zu. Bei 40 s beträgt die Vergrößerung etwa 9 % und bei 60 s etwa 4 %.
- Durch Verlängerung der Transferzeit erhöht sich das Volumen des Farbgamuts. Bleibt die Transfertemperatur konstant und die Transferzeit variabel, gibt es die höchste Vergrößerung bei 210 °C, wenn die Transferzeit von 20 s auf 60 s steigt. Die Vergrößerung beträgt in diesem Fall 31 %. Bei 220 °C nimmt das Farbgamut um 18 % zu, bei 230 °C um 10 %.

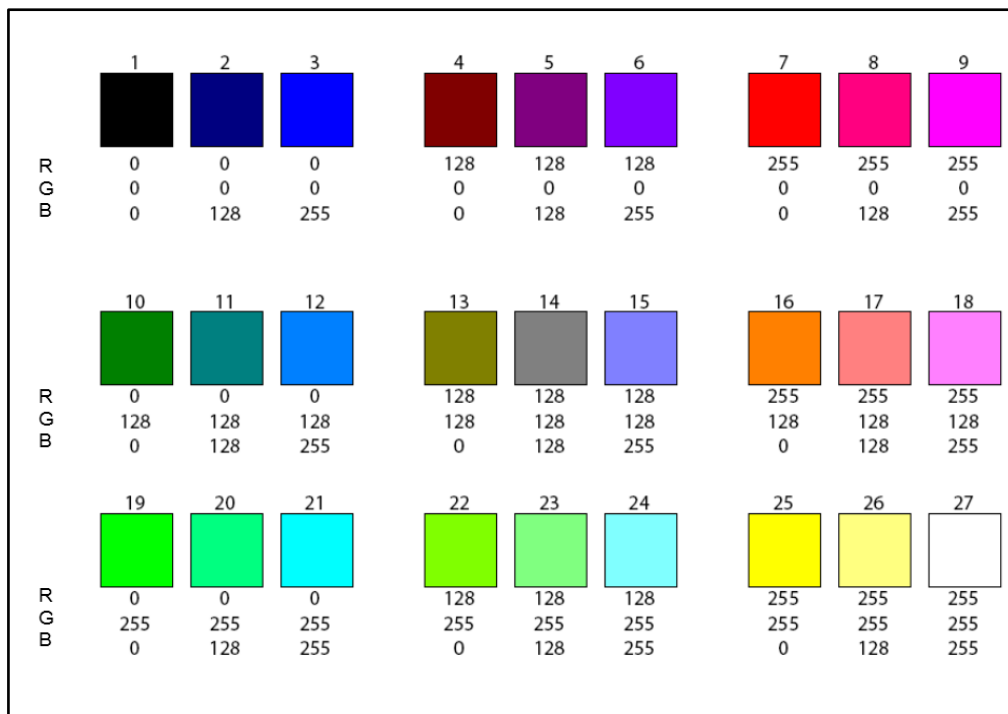


Abbildung 87: Vorlage zur Untersuchung des Einflusses der Transferparameter auf den Farbgamut, RGB-Werte werden in 3 Schritten (0, 128, 255) erstellt

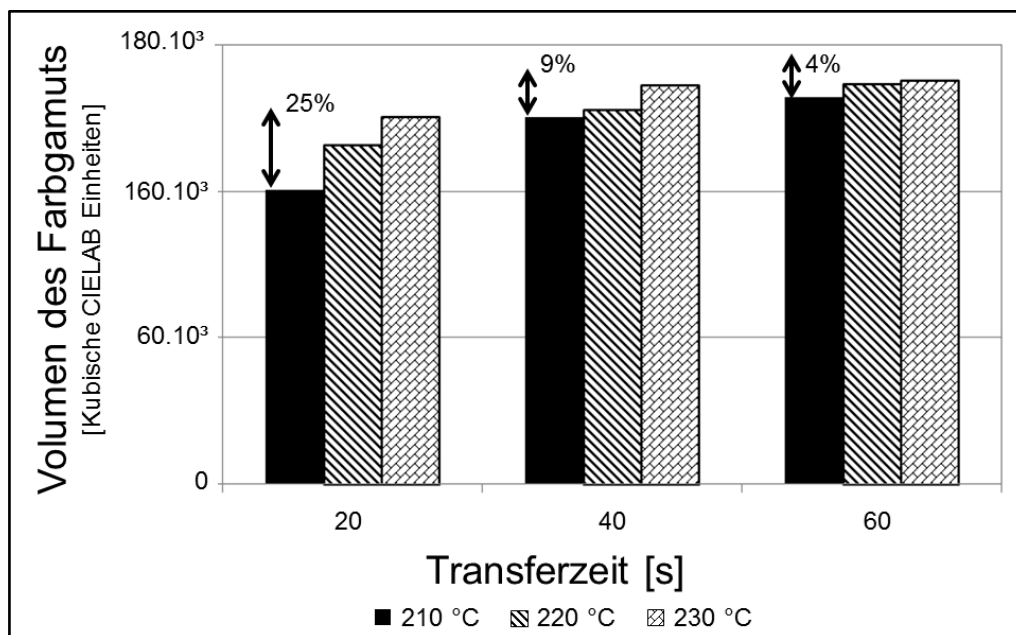


Abbildung 88: Einfluss der Transferparameter auf das Volumen des Farbgamuts, Transferzeit 20, 40 und 60 s, Transfertemperatur 210, 220, 230 °C

Dieses Ergebnis kann wie folgt interpretiert werden: Auf dem Transferpapier befindet sich eine bestimmte Farbmenge. Unter den Transferbedingungen (210 °C, 20 s) ist ein kompletter Transfer dieser Farbmenge unmöglich, deshalb ist eine höhere Transfer-temperatur oder längere Transferzeit nötig. Extreme Transferbedingungen (230 °C, 60 s) ermöglichen in diesem Versuch den höchsten Farbtransfer; das Volumen des Farbgamuts beträgt 164,95.10<sup>3</sup> kubische CIELAB Einheiten (Abbildung 88).

Dies entspricht den Ergebnissen der Untersuchungen, die bei Tiefdruckfarben durchgeführt wurden. Wie schon in Kapitel 4.3.3 erwähnt, unterliegt das Polyester-material in seinem Aufbau bei Verlängerung der Transferzeit den gleichen Änderungen. Die Farbmoleküle haben mehr Zeit, damit eine größere Farbmenge tiefer in das Polyester-material diffundieren kann. Bei Erhöhung der Transfertemperatur ändert sich der Aufbau des Polyester-materials, sodass sich die amorphen/kristallinen Anteile ändern. Die Beweglichkeit der Polymerketten steigt und die Diffusion der Farbmoleküle im Polyester-material wird erleichtert. Die steigende Transfertemperatur erhöht die angebotene Wärmemenge und innerhalb derselben Zeit kann eine größere Farbmenge sublimieren und in das Polyester-material diffundieren.

In Abbildung 89 wird das Farbgamut unter den Transferbedingungen (210 °C, 20 s und 230 °C, 60 s) im Farbraum CIELAB dargestellt.

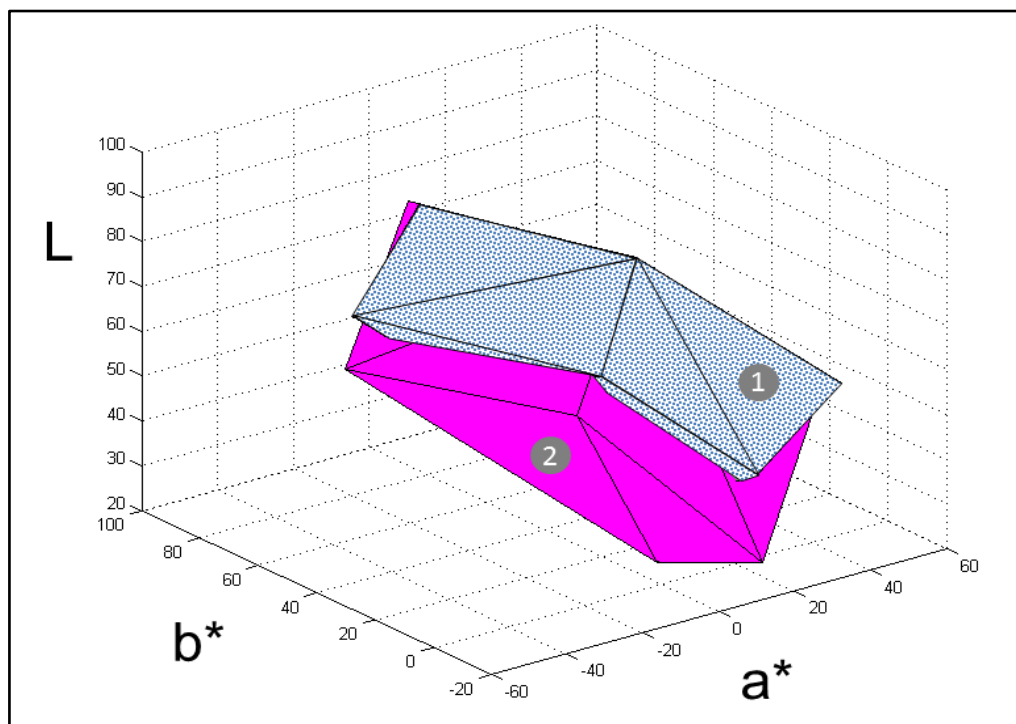


Abbildung 89: Verschiebung und Änderung des Volumens des Farbgamuts mit der Transferzeit und Transfertemperatur; (1) 210 °C, 20 s und (2) 230 °C, 60 s

Es zeigt sich (Abbildung 89), dass das Farbgamut nicht nur größer, sondern auch im Farbraum verschoben wird.

Das bedeutet, dass bei bestimmten Transferbedingungen Farben erzeugt werden können, die bei anderen Bedingungen nicht erzeugbar sind. Der Grund dafür ist, dass die Farben unter unterschiedlichen Transferbedingungen Änderungen in der relativen Helligkeit, dem Buntton und der Chroma unterliegen (Abbildung 90 und Abbildung 91). Die Änderungen von Buntton und Chroma werden durch den Chroma-Abstand  $\Delta C^*$  erfasst:

Chroma-Abstand: 
$$\Delta\hat{C} = \sqrt{(a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad \text{Gl. 28}$$

mit:  $a_1^*, b_1^*$ : Farbwerte der ersten Farbe

$a_2^*, b_2^*$ : Farbwerte der zweiten Farbe

Es zeigt sich (Abbildung 90), dass die Farben Schwarz und Blau mit steigender Transfertextemperatur und steigender Transferzeit nur kleinen Änderungen im Chroma-Abstand  $\Delta\hat{C}$  (3,16; 4,7) unterliegen. Gelb unterliegt den größten Änderungen (12,7), die Änderungen der weiteren Druckfarben betragen bei Rot (8,7), Grün (8), Magenta (7,4) und Cyan (7,8).

Dies kann wie folgt interpretiert werden: Die Änderungen im Chroma-Abstand  $\Delta\hat{C}$  resultieren daraus, dass Druckfarben meistens eine Mischung verschiedener Farbmittel sind (siehe Kapitel 2.1.2). Diese unterscheiden sich in Sublimationsverhalten, Chroma und Buntton. Die Druckfarben sublimieren unter verschiedenen Transferbedingungen unterschiedlich und verursachen somit eine Änderung in Buntton und Chroma.

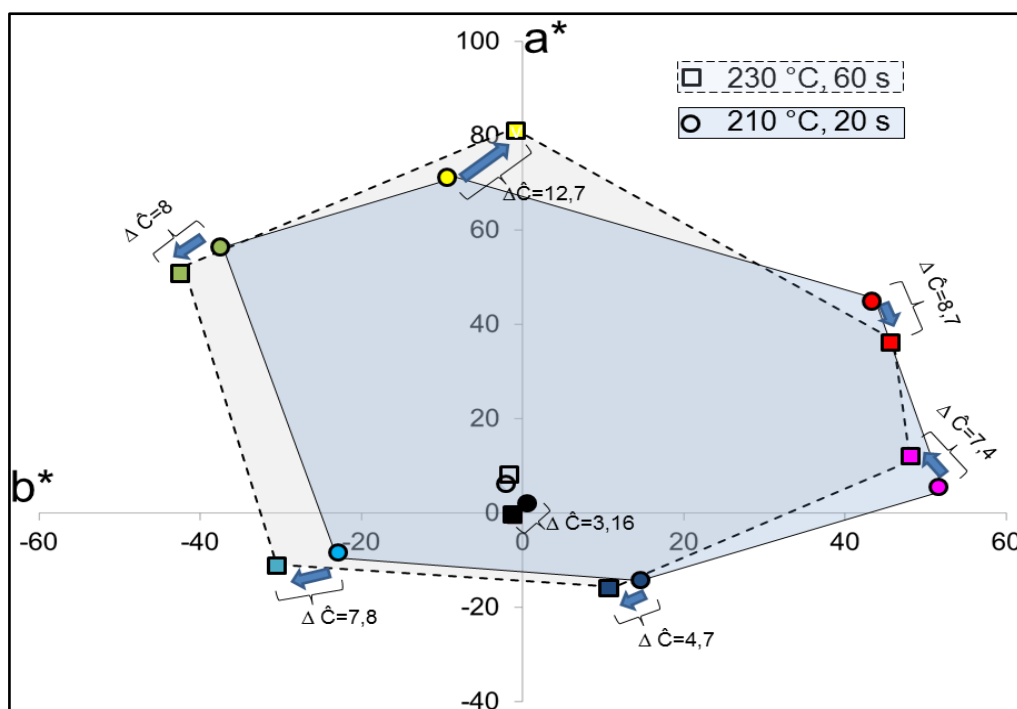


Abbildung 90: Änderung des Chroma-Abstands  $\Delta\hat{C}$  entsprechend den Transferbedingungen (20 s, 210 °C und 60 s, 230 °C); Farbkoordinaten sind auf  $a^*b^*$ -Ebene dargestellt

Abbildung 91 stellt die Änderungen der relativen Helligkeit der untersuchten Druckfarben dar. Die Farben Schwarz und Blau unterliegen größeren Änderungen in der relativen Helligkeit  $\Delta L^*$  (11,85; 18,69), während die Farbe Gelb eine Änderung von 5,88 aufweist. Rot, Magenta, Grün und Cyan unterliegen Änderungen von jeweils (9,39; 8,09; 10,49; 8,02).

Änderungen in der relativen Helligkeit  $\Delta L^*$  ergeben sich aus dem Grund, dass durch Erhöhung der Transfertemperatur und Verlängerung der Transferzeit die transferierte Farbmenge größer wird und die Farbmoleküle tiefer in das Polyestermaterial diffundieren. Dies führt zur Reduzierung der Menge der reflektierten Strahlung, die in das menschliche Auge oder in einen Messsensor einfällt. Die relative Helligkeit  $L^*$  der Farbe sinkt.

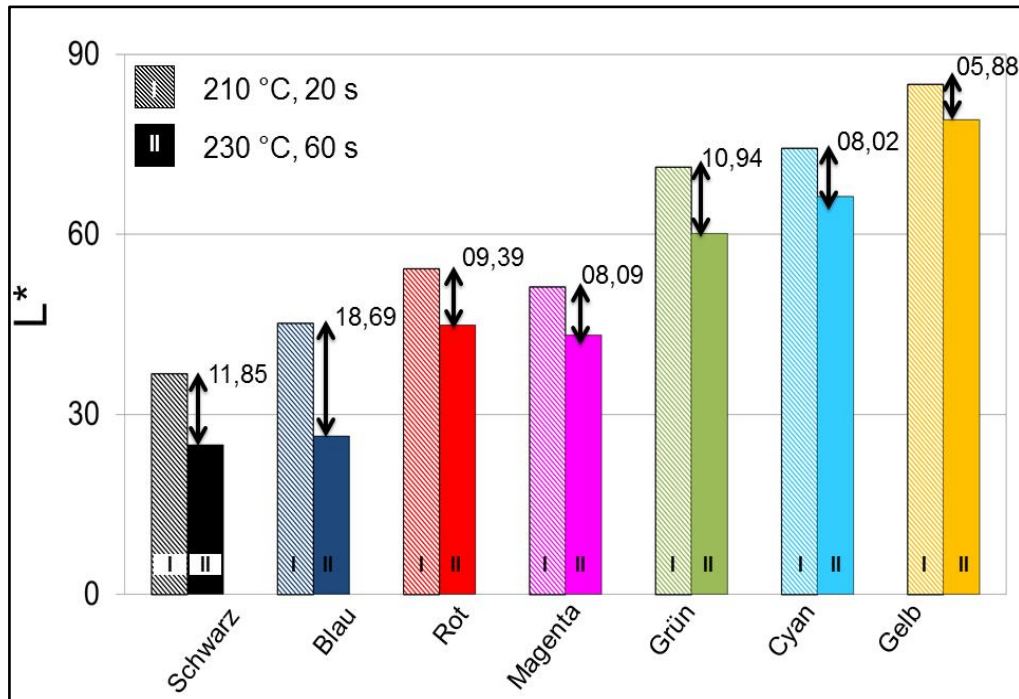


Abbildung 91: Änderung der relativen Helligkeit der primären und sekundären Farben mit den Transferbedingungen; (I): 210 °C, 20 s und (II): 230 °C, 60 s

**Fazit:** Eine Erhöhung der Transfertemperatur oder Verlängerung der Transferzeit führt zum Bedrucken des Polyestersubstrates mit Farben, die unter anderen Bedingungen nicht produzierbar sind.

#### 4.6.2 Druckparameter

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Einstellungen *Tröpfchengröße* und *Maximale Tintenbeschränkung* auf die Menge der auf das Transferpapier aufgetragenen Druckfarben, auf den Farbtransfer und auf die Lichteinheit des bedruckten Polyestersubstrates untersucht.

Diese Versuchsreihe wird mit dem Inkjet-Drucker *Mimaki JV33* mit der RIP-Software *ERGOSOFT* durchgeführt [81]. Die Einstellungen sind wie folgt festgelegt:

Auflösung: 720×720, Pattern: Smooth Diffusion, Druckmodus: 4 Pass Bidirektional, Tintenbeschränkung: variabel (100 %, 200 %, 300 %), Tröpfchengröße: variabel (Groß, Mittel, Klein). Die Vorlage ist so ausgewählt, dass die Grundfarben C (Cyan),

M (Magenta), Y (Gelb), K (Schwarz) und Mischfarben MY (Magenta: Gelb), CY (Cyan: Gelb), CM (Cyan: Magenta), 3C(CMYK) abgedeckt werden (Abbildung 92).

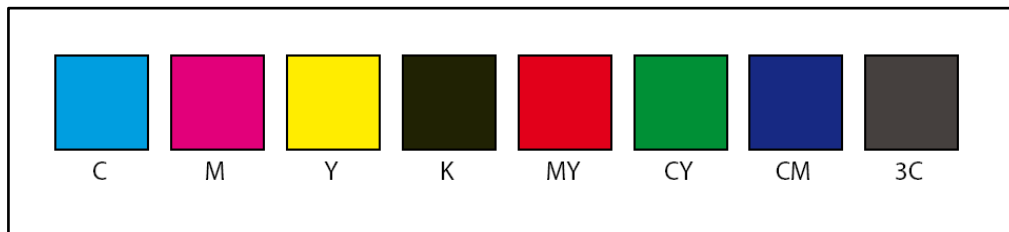


Abbildung 92: Vorlage zur Untersuchung des Einflusses der Tröpfchengröße und Tintenbeschränkung, die die Grund- und Mischfarben abdeckt

Abbildung 93 stellt eine mikroskopische Aufnahme der Tröpfchen der mit unterschiedlicher *Tröpfchengröße* (Klein, Mittel und Groß) gedruckten Druckfarbe dar. Die Druckfarbe ist eine Mischfarbe (CM) gedruckt auf Transferpapier (Papier-2) mit einer Flächendeckung von 2 %.

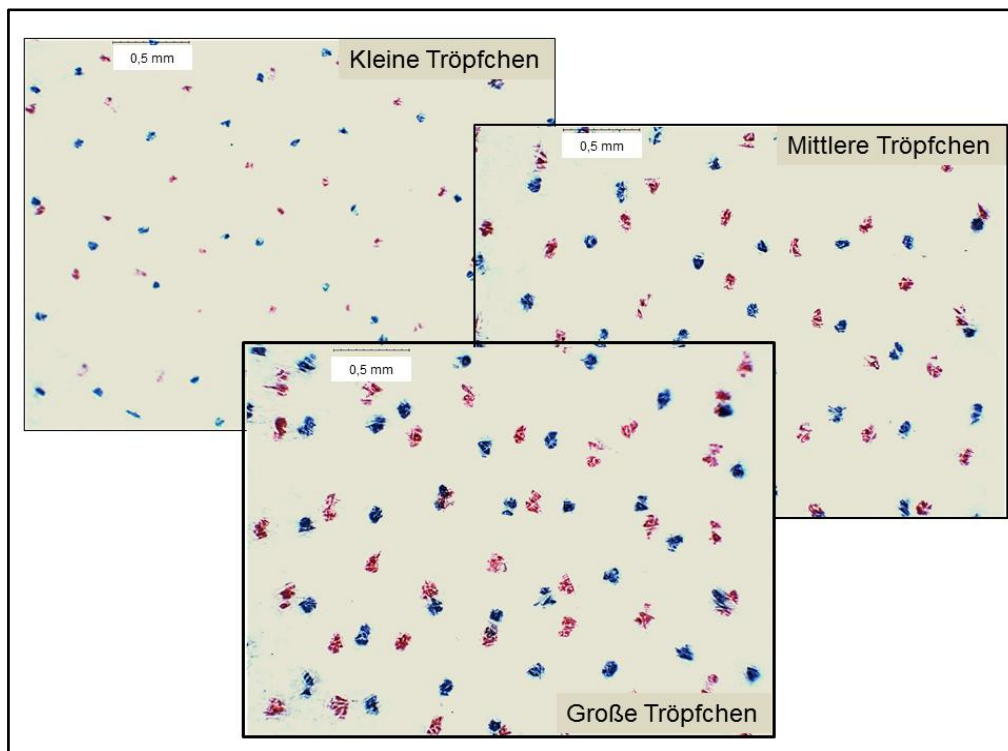


Abbildung 93: Zunahme der gedruckten Farbmenge mit unterschiedlicher Tröpfchengrößen (Klein, Mittel, Groß), Maximale Tintenbeschränkung (100 %), Mischfarbe (CM), Flächendeckung 2%

Es zeigt sich (Abbildung 93), dass das Volumen der Tröpfchen durch die Funktion *Tröpfchengröße* (Klein, Mittel, Groß) angesteuert wird und die gedruckte Farbmenge auf dem Transferpapier größer wird. Die Mischfarbe CM bedeutet, dass der Druckkopf auf einer bestimmten Fläche die Farben Cyan und Magenta im Mischverhältnis (1:1) druckt.



Abbildung 94 stellt eine mikroskopische Aufnahme der Tröpfchen der mit *maximaler Tintenbeschränkung* (100 %, 200 % und 300 %) gedruckten Druckfarbe dar. Die Druckfarbe ist eine Mischfarbe (3C) gedruckt mit kleiner *Tröpfchengröße* auf Transferpapier (Papier-2) mit einer Flächendeckung von 90 %.

Es zeigt sich (Abbildung 94), dass die Funktion *Maximale Tintenbeschränkung* die Erhöhung der Menge der gedruckten Druckfarbe um 100%, 200 % und 300 % ermöglicht. Durch Mischung der Grundfarben CMYK entsteht die Mischfarbe 3C (kein perfektes Schwarz).

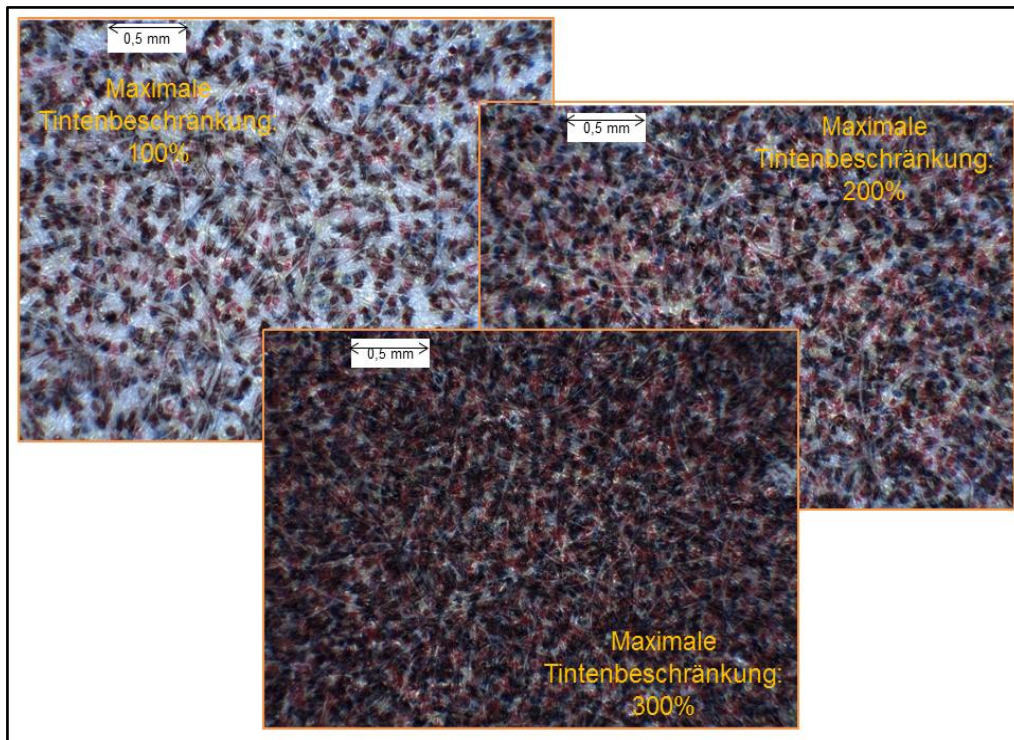


Abbildung 94: Zunahme der gedruckten Farbmenge mit der maximalen Tintenbeschränkung (100 %, 200 %, 300 %), Tröpfchengröße (Klein), Mischfarbe (3C), Flächendeckung von 90%

Theoretisch wird durch die Mischung der Pigmente von Cyan, Magenta und Gelb das gesamte Licht absorbiert und Schwarz erzeugt. Da die Druckfarben nicht ideal sind, kann kein perfektes Schwarz entstehen. Diese Mischung wird weiterhin mit schwarzer Druckfarbe gemischt, um ein echtes Schwarz zu produzieren.

Bei der Bewertung des Einflusses der beiden Parameter auf die Farbeindrücke auf dem Transferpapier wird festgestellt, dass die Grundfarben CMYK nicht auf die Einstellung *Maximale Tintenbeschränkung* reagieren. Die Druckfarben weisen fast den gleichen Farbeindruck auf. Im Gegenteil dazu ändert sich der Farbeindruck der Mischfarben mit beiden Einstellungen, die Ergebnisse werden wie folgt dargestellt:

Die gedruckten Druckfarben werden unter (30 s, 210 °C) auf gleiches Polyester-substrat transferiert und danach im *SUNTEST XLS+* unter Tageslicht über 60 h belichtet und ausgewertet.

Die Ergebnisse in Abbildung 95 können wie folgt zusammengefasst werden:

- Reflexion  $\bar{R}$  sinkt mit der *Tröpfchengröße*.
- Reflexion  $\bar{R}$  sinkt mit der *maximalen Tintenbeschränkung*.
- Im Gegensatz zur Farbe 3C ähnelt sich die Reflexion  $\bar{R}$  der CM, CY, MY bei der Abstufung von 200 % auf 300 %.

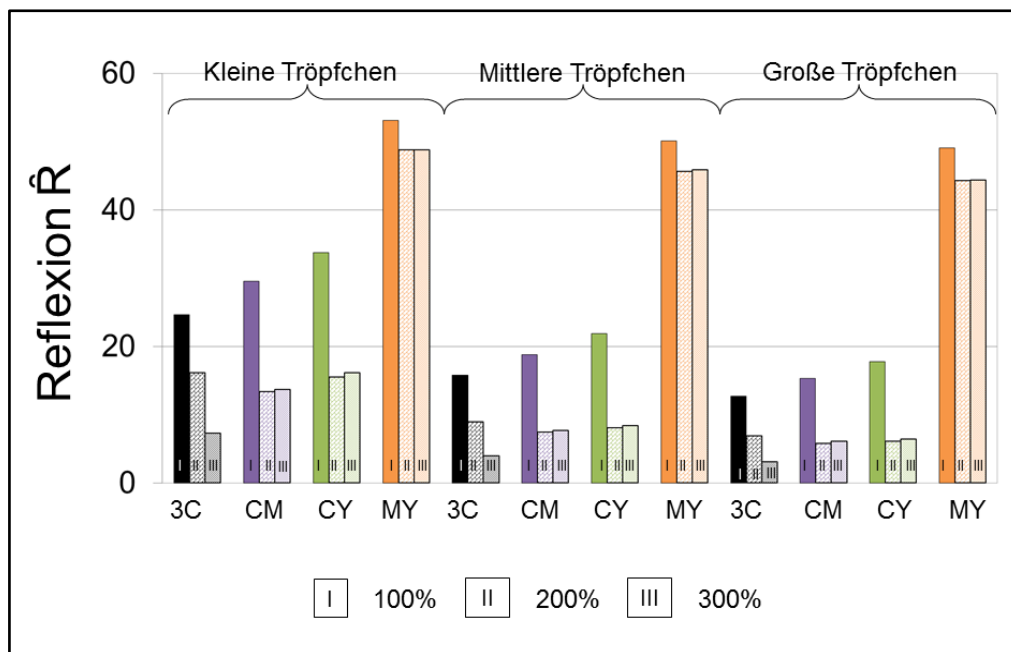


Abbildung 95: Einfluss der Einstellungen Maximale Tintenbeschränkung und Tröpfchengröße auf die Reflexion  $\bar{R}$

Größere Tröpfchen und höhere Tintenbeschränkung führen zur Erhöhung der auf das Transferpapier gedruckten Farbmenge. Wie schon in Kapitel 4.3.3 festgestellt, wird der Farbtransfer der Druckfarben auf das Polyestersubstrat begünstigt.

Jeder Farbkanal kann maximal 100 % der Druckfarbe drucken. Wird die *maximale Tintenbeschränkung* auf 200 % eingestellt, kann bei einer Mischfarbe wie CM maximal 200 % gedruckt werden (100 % C und 100 % M). Wird die *maximale Tintenbeschränkung* auf 300 % erhöht, kann bei einer Mischfarbe wie CM ebenfalls nur maximal 200 % gedruckt werden (100 % C und 100 % M). Deshalb ist der Einfluss der *maximalen Tintenbeschränkung* 300 % nur bei der Druckfarbe 3C (Mischung von CMYK) sichtbar. Dies ist allerdings von der Software abhängig, da jede RIP-Software anders auf die Art und Weise der Steuerung des Druckkopfes wirkt.

Die in Abbildung 95 dargestellten Proben werden unter den gleichen Belichtungsparametern getestet und in Tabelle 17 dargestellt. Die Ergebnisse werden wie folgt zusammengefasst:

- Die Art und Weise der Ansteuerung des Druckkopfes beeinflusst die gedruckte Farbmenge.
- Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  sinkt mit der *Tröpfchengröße*.
- Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  sinkt mit der *maximalen Tintenbeschränkung*.

Tabelle 17: Einfluss der Tröpfchengröße und der maximalen Tintenbeschränkung auf den Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  der genannten Farben, Belichtungszeit 60 h unter Tageslicht

Mischfarbe	Tröpfchengröße	$\Delta E^*_{ab}$ bei 100 %	$\Delta E^*_{ab}$ bei 200 %	$\Delta E^*_{ab}$ bei 300 %
3C	Groß	10,13	9,23	1,72
	Mittel	14,55	9,44	4,9
	Klein	14,86	15,58	11,68
CM	Groß	8,05	2,8	3,28
	Mittel	11,53	4,4	4,26
	Klein	11,03	9,87	8,29
CY	Groß	13,55	9,95	8,66
	Mittel	19,54	8,13	10,07
	Klein	18,94	19,13	15,49
MY	Groß	3,56	4,25	3,49
	Mittel	6,93	3,43	3,71
	Klein	9,23	5,33	4,14

Mit zunehmender Tröpfchengröße und erhöhter Tintenbeschränkung steigt die gedruckte Menge der Druckfarbe. Dies führt zur Erhöhung der transferierten Farbmenge auf das Polyestersubstrat und der Abbau der Druckfarbe benötigt längere Zeit. Die Mengenzunahme der Druckfarbe auf das Transferpapier begünstigt die Diffusion der Farbmoleküle in das Polyestermaterial. Diese diffundieren tiefer und sind durch die Polyesterschicht geschützt. Aus beiden Gründen steigt die Lichtechtheit, was durch den sinkenden Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  in Tabelle 17 sichtbar wird.

## 5 Technologietransfer in die Praxis

Die Versuchsbedingungen im Labor sind mit denen in der Praxis nicht identisch. Die Labormaschinen *IGT-G1-5* und *Epson Stylus SX 218* ermöglichen es, die Bedruckbarkeit der Druckfarben auf Transferpapier in kleinem Format zu testen. Die Heißprägemaschine *Baier Geba 6* bietet die Möglichkeit an, die in kleinem Format bedruckten Flächen auf das Polyestersubstrat zu transferieren.

Die Labormaschinen sind diskontinuierliche Geräte und simulieren die Druck- und Umdruckparameter in die Praxis nicht. Deshalb werden Rollendruckmaschinen wie *Gallus RCS 330-HD* und *Mimaki JV33* angewendet, um die Druckparameter praxisnah zu simulieren. Die Durchführung der Versuche wird in drei Stufen eingeteilt (Abbildung 96):

### Labor

In dieser Stufe werden die Proben mit der Labortiefdruckmaschine *IGT-G1-5* oder dem Inkjet-Drucker *Epson Stylus SX 218* auf das Transferpapier gedruckt und mit der Heißprägemaschine *Baier Geba 6* einseitig auf das Polyestersubstrat transferiert. Dieses Vorgehen wird bei den Vorversuchen angewendet um die Bedruckbarkeit der Druckfarben zu testen. Weiterhin wird die Funktionalität der Additive und ihrer Einsatzverfahren im Labormaßstab untersucht.

### Halbindustriell

Die Proben werden mit der Rollendruckmaschine *Gallus RCS 330-HD* oder dem Rollen-Inkjet-Drucker *Mimaki JV33* auf das Transferpapier gedruckt. Dann werden die Druckfarben mit der Heißprägemaschine *Baier Geba 6* einseitig auf das Polyester-substrat transferiert. Diese Stufe wird zur Untersuchung von Druckversuchen, Umdruckversuchen sowie der Einsatzverfahren der Additive in einem halb-industriellen Maßstab angewendet.

### Industriell

Die mit der Rollendruckmaschine *Gallus RCS 330-HD* bedruckten Transferpapiere werden beim Industriepartner mit einer industriellen Transferdruckmaschine beidseitig transferiert. Da die Umdruckparameter bei dieser Maschine im Vergleich zur Heißprägemaschine vollkommen unterschiedlich sind, wird in dieser Stufe getestet, ob die erreichten Ergebnisse der vorherigen Stufen (Bedruckbarkeit und Inline-Druck) auf eine industrielle Transferdruckmaschine übertragbar sind oder nicht.

Als erster Schritt im Technologietransfer wird der Einfluss der Transferdruckparameter der industriellen Transfermaschine auf die Lichtechtheit der originalen Druckfarben ohne Additive untersucht.

Die Druckfarben werden mit der *Gallus RCS 330-HD* auf das Transferpapier gedruckt. Die Proben werden bei (45 s, einseitig bei 210°C) mit der *Baier Geba 6* und mit der industriellen Transfermaschine des Industriepartners unter (140 s, beidseitig: 210 °C) auf das gleiche Polyestersubstrat transferiert. Die bedruckten Proben werden unter den gleichen Belichtungsparametern untersucht (Abbildung 97).

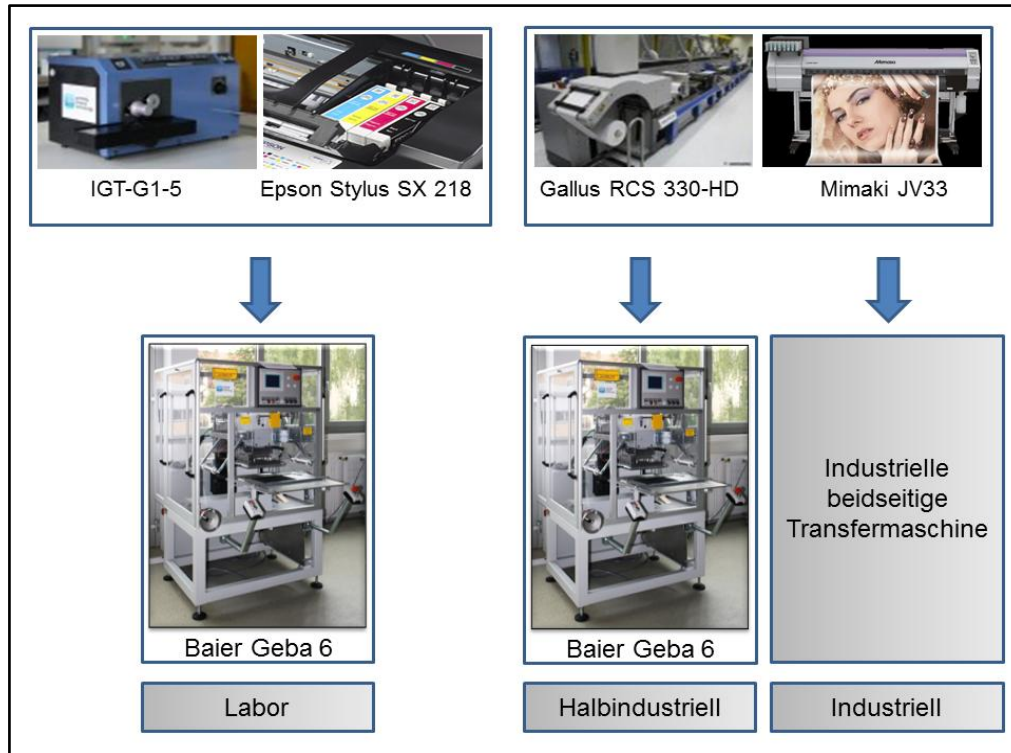


Abbildung 96: Technologietransfer in die Praxis vom Labor bis zur Produktion

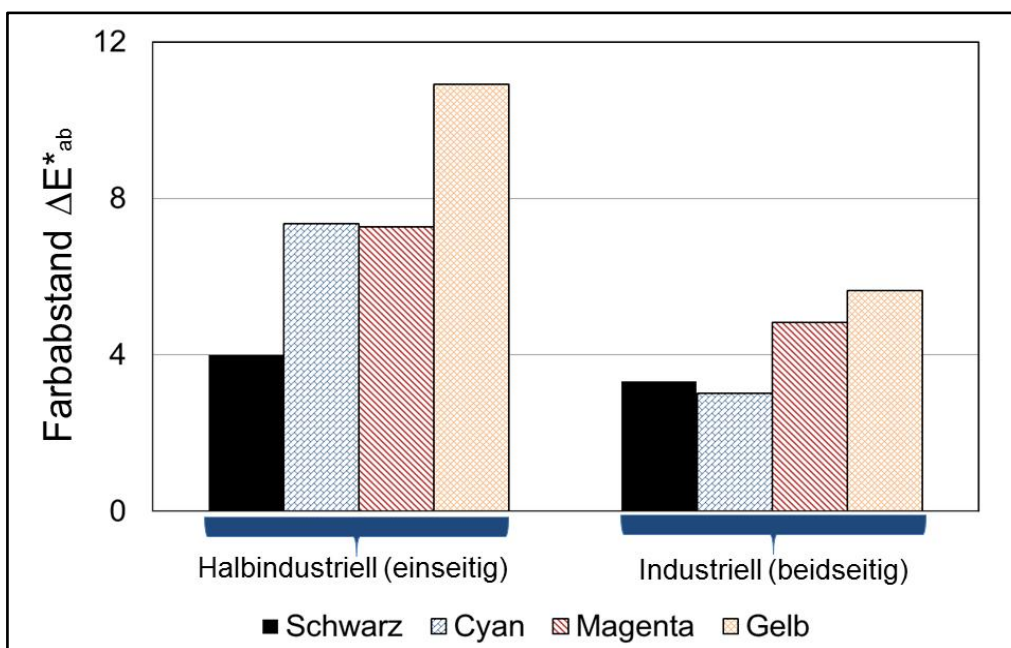


Abbildung 97: Farbabweichung  $\Delta E^*_{ab}$  der Druckfarben in CMYK, Halindustriell vs. Industriell, 120 h unter Tageslicht



Es zeigt sich (Abbildung 97), dass der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  bei industriellen, beidseitig gedruckten Proben kleiner ist als bei halbindustriellen, einseitig gedruckten Proben.

Die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  bei industriellen Proben hat zwei Gründe:

- **Extremere Transferbedingungen:** Abbildung 98 vergleicht das Temperaturprofil der Transfermaschine *Baier Geba 6* mit der industriellen Transfermaschine. Dieses Profil wird durch Messung der zeitlichen Temperaturänderung zwischen dem Polyestersubstrat und dem Transferpapier (siehe Abbildung 74) erstellt. Bei der industriellen Transfermaschine erfolgt die Wärmeübertragung mit einer Transfertemperatur von oben und unten jeweils 210 °C, die Transferzeit beträgt etwa 140 s. Die Transfermaschine *Baier Geba 6* ermöglicht die Wärmeübertragung nur von oben mit einer Transfertemperatur von 210 °C und einer Transferzeit von 45 s. Unter diesen Transferbedingungen verfügt die industrielle Transfermaschine über eine höhere Energieübertragung. Die transferierte Farbmenge wird größer und die Farbmoleküle können tiefer im Polyestermaterial diffundieren. Diese Effekte führen zur Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$ .
- **Beidseitiger Druck:** Das Polyestersubstrat ist beidseitig bedruckt, wird aber nur einseitig belichtet. Dies führt zur Reduzierung der an der Testseite reflektierten Strahlung und somit zur Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$ .

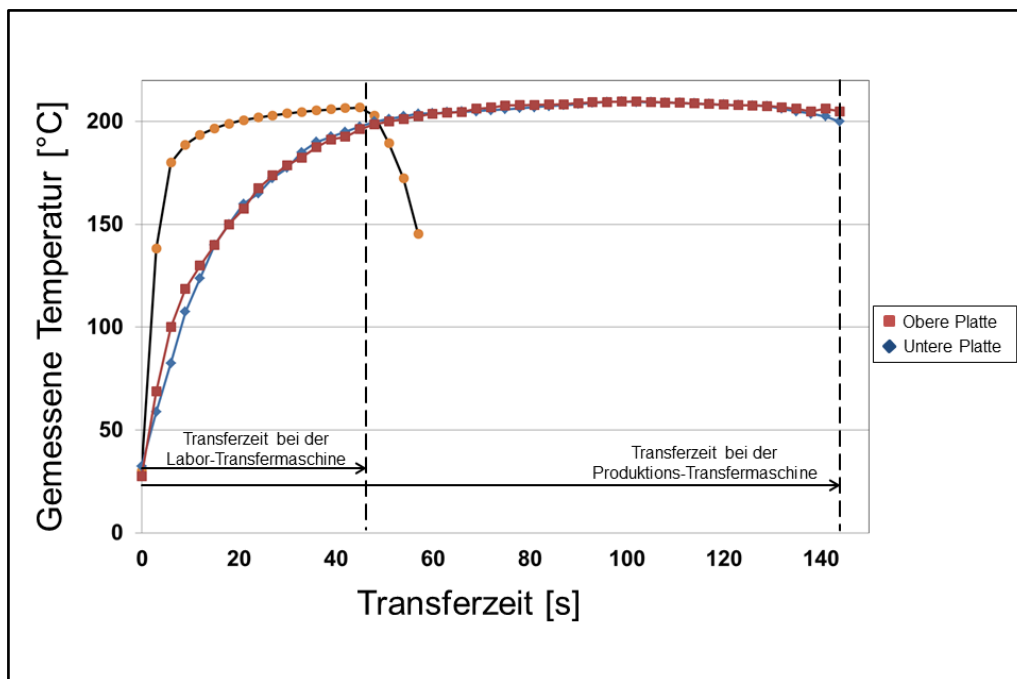


Abbildung 98: Profil der gemessenen Temperatur: *Baier Geba 6* vs. industrielle Transfermaschine des Industriepartners

Desweiteren wird der Einfluss des Einsatzes von Additiven auf die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  unter halbindustriellen und industriellen Transferbedingungen

verglichen. Die Proben werden entsprechend den Varianten Var.6 (Farbe), Var.7 (Farbe dann Additiv), Var.8 (Additiv dann Farbe), Var.9 (Beimischung) (siehe Kapitel 4.5.3) vorbereitet. Die Lichtechtheit der beiden Proben-Sets wird unter dem gleichen Belichtungsparameter über 180 h getestet und in Abbildung 99 und Abbildung 100 dargestellt.

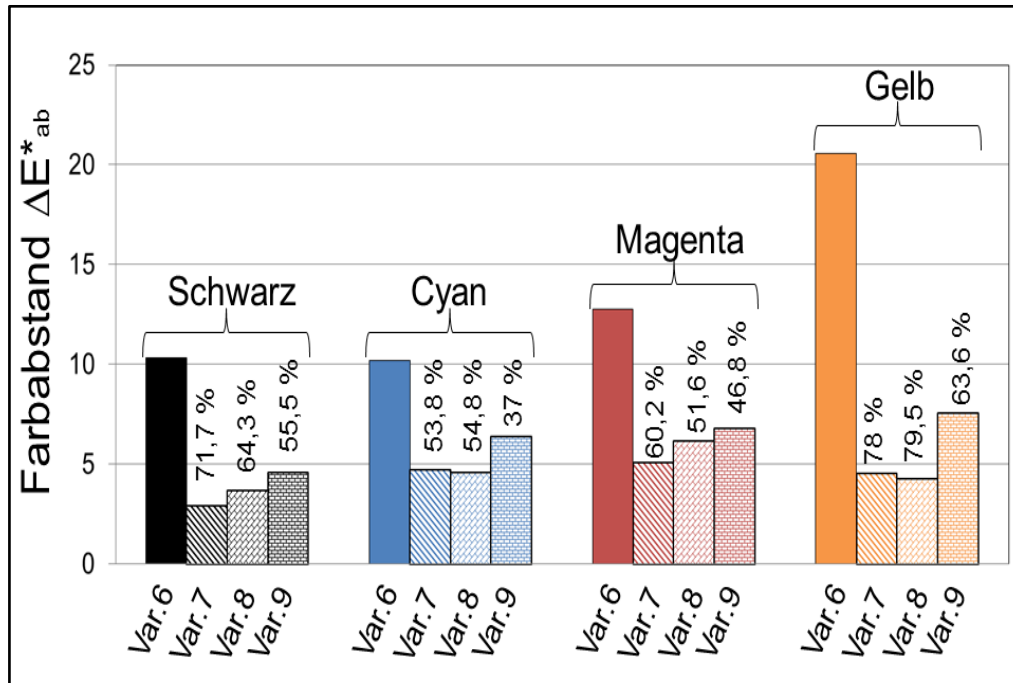


Abbildung 99: Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  der unter halbindustriellen Bedingungen bedruckten Proben, Druckfarben CMYK, Belichtungszeit 180 h unter Tageslicht

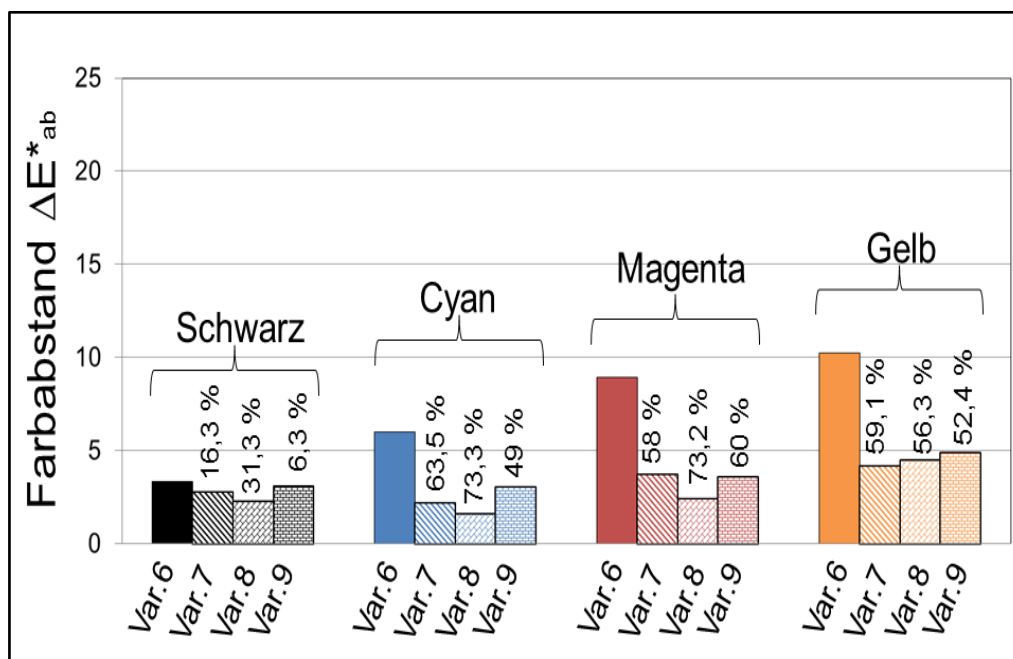


Abbildung 100: Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  der unter industriellen Bedingungen bedruckten Proben, Druckfarben CMYK, Belichtungszeit 180 h unter Tageslicht

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  durch Anwendung von Additiven unter halbindustriellen und industriellen Transferbedingungen ist möglich.
- Die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  durch Anwendung von Additiven unter halbindustriellen und industriellen Transferbedingungen unterscheidet sich von Druckfarbe zu Druckfarbe.
- Die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  durch Anwendung von Additiven unter halbindustriellen Transferbedingungen ist größer.
- Unter beiden Transferbedingungen ist die Wirkung der Var.7, Var.8 und Var.9 kaum voneinander zu unterscheiden.

Die Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden: Die Wärmeübertragung unter industriellen Transferbedingungen (Transfertemperatur: oben und unten 210 °C, Transferzeit: 140 s) ist im Vergleich zu halbindustriellen Transferbedingungen (Transfertemperatur: oben 210 °C, Transferzeit: 45 s) größer (Abbildung 98). Die transferierte Menge der Druckfarben und Additive nimmt zu und die Moleküle der Druckfarben und Additive können tiefer in das Polyestersubstrat diffundieren. Die Farbmoleküle sind in diesem Fall von Additiven und Polyestermaterial geschützt.

Die Druckfarben unterscheiden sich in ihrem chemischen Aufbau und in ihrem Absorptionsvermögen im UV-Bereich. Dies stimmt nicht vollkommen mit der Absorption der Druckfarbe überein. Deshalb unterscheidet sich der Einfluss der Additive von Druckfarbe zu Druckfarbe.

Die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  ist von der Verteilung der Additive im Polyestermaterial abhängig. Die Additive verleihen dem bedruckten Substrat den besten Schutz, wenn sie schädliche Strahlen absorbieren, bevor diese auf die Farbmoleküle treffen, wenn sie also eine Schutzschicht oberhalb der Farbschicht bilden. Die Reduzierung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  durch Zugabe von Additiven wird mit Erhöhung der Transfertemperatur oder Verlängerung der Transferzeit reduziert und bei Erhöhung der Additivkonzentration verbessert. Dieses Phänomen wurde schon in Laborversuchen beobachtet (siehe Abbildung 84). Deshalb zeigen die Var.7, Var.8 und Var.9 keinen großen Unterschied.



## 6 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wird der Einfluss der halbindustriellen und industriellen Umdruckparameter (Transferzeit und Transfertemperatur), Druckfarbe, Struktur des Polyestersubstrates und die Größe der Messblende des Spektralfotometers auf die gemessenen Farbwerte und die Farbhomogenität dargestellt. Der Einfluss der Messverfahren auf den gemessenen Farbabstand sowie die Übertragung der Ergebnisse auf Transferpapiere verschiedener Hersteller werden untersucht und diskutiert.

### 6.1 Testlayout

Die Fläche einer Probe ist in etwa  $6 \times 4,5 \text{ cm}^2$  groß. Der Aufbau der Probe und die Messpositionen dieser Untersuchung werden in Abbildung 101 dargestellt. Die Farbwerte  $L^*, a^*, b^*$  werden an den Messpositionen P1, P2, P3, P4 gemessen, die Mittelwerte  $\bar{L}^*, \bar{a}^*, \bar{b}^*$  werden berechnet und als Bezug genommen. Der Farbabstand  $\Delta E_i$  zwischen der Messposition  $P_i$  und dem Bezug wird ermittelt. Von den 4 Werten der berechneten Farbabstände  $\Delta E_i$  wird der Mittelwert  $\bar{\Delta E}$  berechnet. Die Standardabweichung  $s$  wird als Maß für die Farbhomogenität genommen:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\Delta E_i - \bar{\Delta E})^2}{n - 1}} \quad \text{Gl. 29}$$

mit:  $\bar{\Delta E}$ : Mittelwert von  $\Delta E_i$

Die Messpositionen P1, P2, P3, P4 sind so gewählt, dass die Farbhomogenität in Schussrichtung P1, P2 und Kettenrichtung P3, P4 abgedeckt wird.

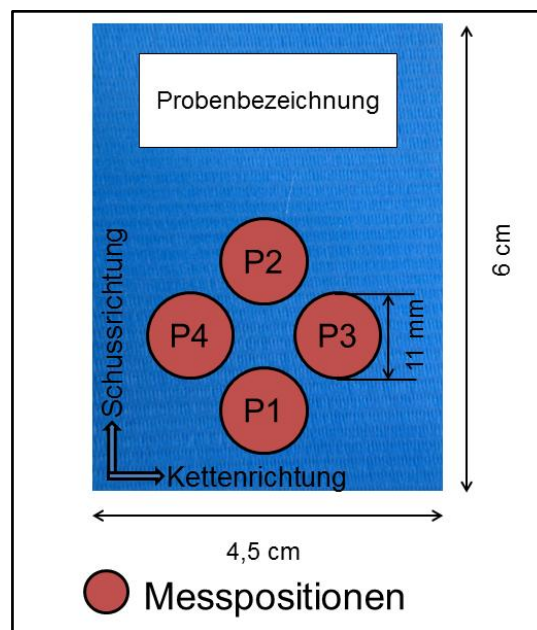


Abbildung 101: Testlayout zur Untersuchung der Proben

## 6.2 Druckfarbe und Umdruckparameter

Wie in Kapitel 4 erwähnt, steigt die transferierte Farbmenge mit der Transfer-temperatur und der Transferzeit. Dies ermöglicht den Farbmolekülen tiefer in das Polyestermaterial zu diffundieren. Das Diffusionsverhalten der Druckfarben ist vom chemischen Aufbau der Farbmoleküle abhängig und ändert sich mit Transferzeit und Transfertemperatur.

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Transfertemperatur, Transferzeit und Druckfarbe auf die Farbhomogenität untersucht. Die Proben werden unter halbindustriellen Umdruckparametern vorbereitet: Die Druckfarben in CMYK werden mit der Rollendruckmaschine *Gallus RCS 330-HD* auf das Transferpapier aufgebracht und mit unterschiedlichen Transferzeiten (30 s, 40 s, 50 s) und Transfertemperaturen (200 °C, 210 °C, 220 °C) mit der Transferpresse *Baier Geba 6* auf gleiches Polyestersubstrat transferiert. Die Standardabweichung  $s$  als Maß für die Farbhomogenität wird in Abbildung 102 dargestellt.

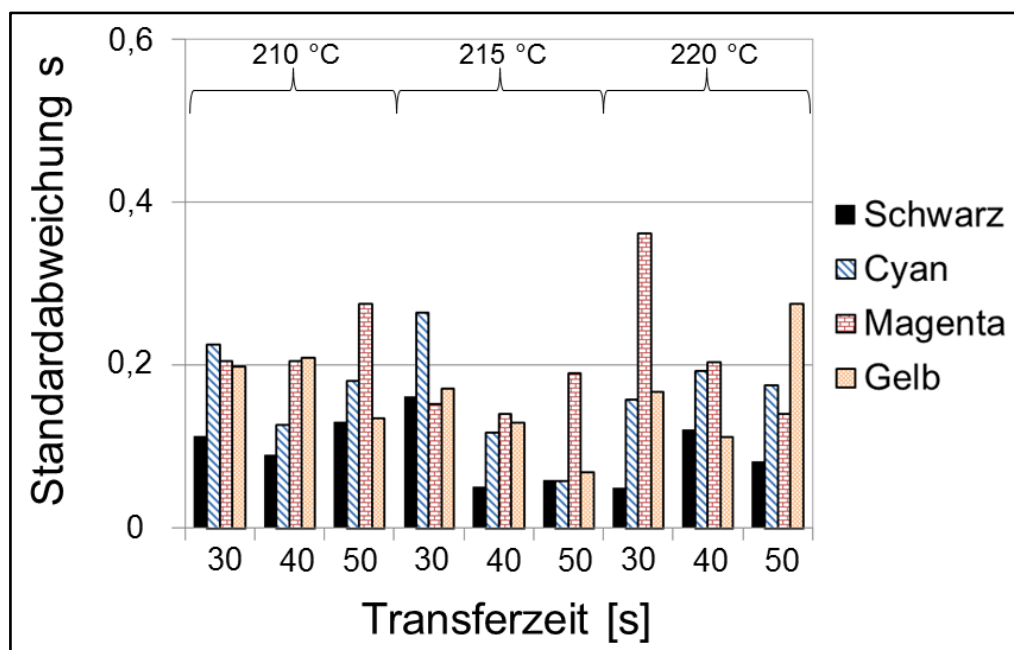


Abbildung 102: Änderung der Standardabweichung mit der Transferzeit, Transfer-temperatur und Druckfarbe in CMYK, halbindustrielle Umdruckparameter

Die Ergebnisse werden wie folgt zusammengefasst:

- Die Standardabweichung hängt von der Druckfarbe CMYK ab.
- Die Standardabweichung ändert sich mit der Transferzeit und der Transfer-temperatur.

Diese Ergebnisse können wie folgt erklärt werden: Die relative molare Masse sowie Anzahl und Natur der Substituenten sind bei den Druckfarben CMYK unterschiedlich.

Dies führt zu unterschiedlichem Diffusionsverhalten. Deshalb kann sich die Farbhomogenität theoretisch von einer Druckfarbe zur anderen unterscheiden. Burkinshaw [61] berichtete, dass die Farbhomogenität auf dem Polyestersubstrat durch Erhöhung der Färbungstemperatur steigt. Theoretisch wird auch im Fall des Thermo-Sublimationstransferdruckes erwartet, dass die Farbhomogenität mit Erhöhung der Transfertemperatur oder Verlängerung der Transferzeit steigt. Die Standardabweichung in Abbildung 102 zeigt aber keine klaren Tendenzen. Dies wird nicht auf den Einfluss der Transferzeit, Transfertemperatur oder Druckfarbe zurückgeführt sondern auf die Kompatibilität zwischen der Struktur des Polyesters und der Messblende des Spektralfotometers.

Das untersuchte Polyestersubstrat weist eine reguläre Struktur auf, die sich in Ketten- und Schussrichtung unterscheidet. Die Struktur kann in Schussrichtung in Höhen und Tiefen eingeteilt werden. Die Druckfarben werden in diesen Bereichen unterschiedlich aufgenommen. Unter dem Mikroskop weisen die Höhen dunklere Farben und die Tiefen hellere Farben auf (siehe Abbildung 103). Die Messblende  $\varnothing 11$  mm erfasst etwa 6 Höhen und 5 Tiefen oder 6 Tiefen und 5 Höhen (Abbildung 104). Werden mit der Messblende 5 Höhen anstatt 6 Höhen erfasst, ergeben sich andere Farbwerte. Dies kann die Verfälschung der Berechnung der Standardabweichung  $s$  verursachen. Deshalb zeigt die Standardabweichung  $s$  keine klaren Tendenzen in Zusammenhang mit Druckfarbe, Transferzeit und Transfertemperatur.

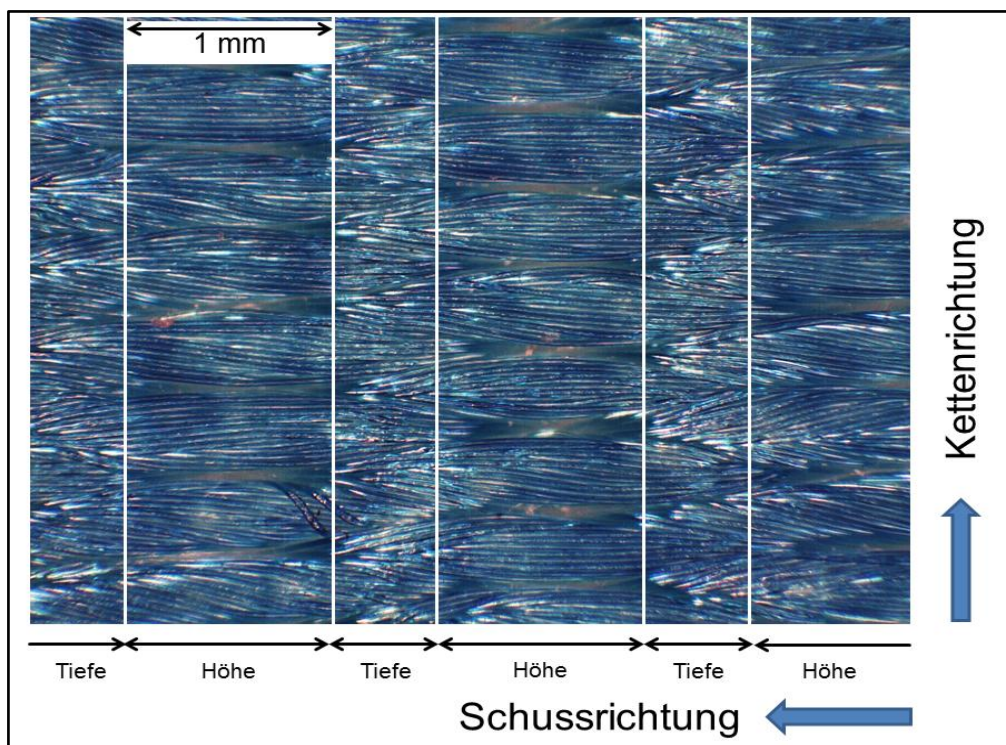


Abbildung 103: Die Mikroskopische Aufnahme zeigt die Struktur des aus vielen einzelnen gewebten Fäden hergestellten Polyestersubstrates. Man unterscheidet Schuss- und Kettenrichtung

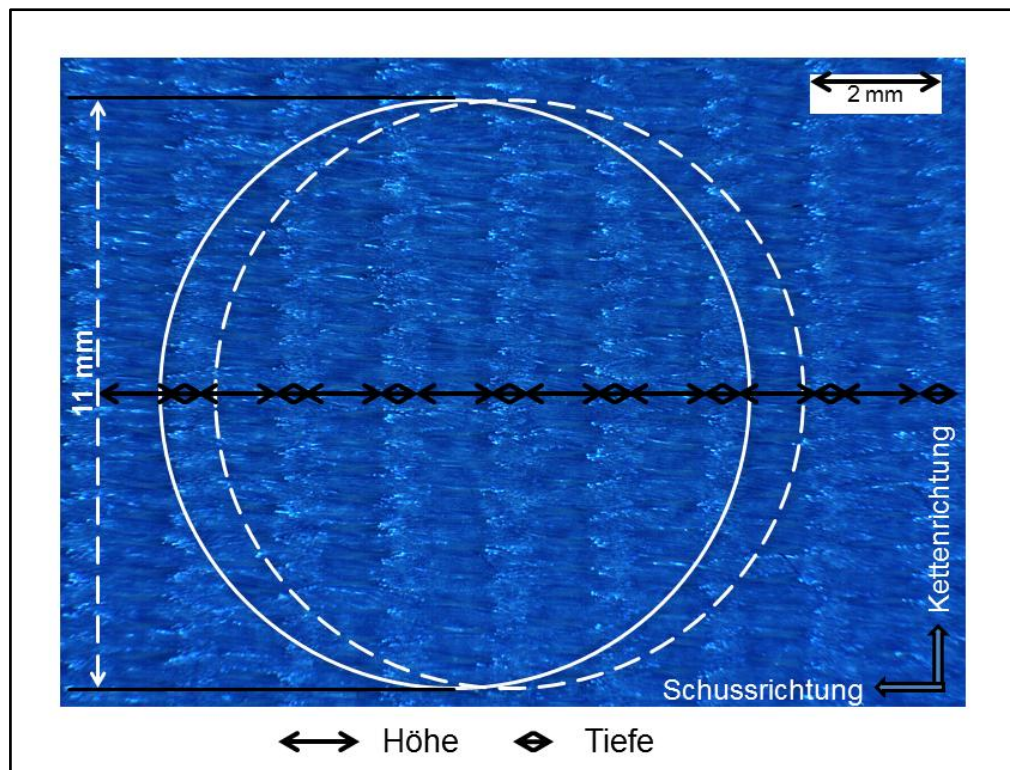


Abbildung 104: Tiefen und Höhen der Struktur des Polyestersubstrates, die von einer Messblende  $\varnothing 11$  mm erfasst werden

**Fazit:** Die Messeinrichtung beeinflusst die Messung der Farbhomogenität sehr stark. Die Wahl der Messblende des Spektralfotometers hängt von der Struktur des Polyestersubstrates ab. In der Praxis hat es sich bewährt, wenn mit der Messblende ca. 5 Höhen und 5 Tiefen erfasst werden.

Die Standardabweichung liegt trotzdem durchschnittlich unter 0,2.

### 6.3 Vorbereitung der Proben

Bei der Labortiefdruckmaschine *IGT-G1-5* gibt es viele Parameter, die im Vergleich zur Rollendruckmaschine *Gallus RCS 330-HD* zur Inhomogenität der Farbe führen:

- Die Art und Weise der Farbdosierung.
- Die Druckform muss oft mit Wasser gereinigt werden, was zu Benetzungsproblemen der Druckfarbe auf der Druckform führen kann. Dies beeinflusst die Auffüllung der Näpfchen und später ihr Entleeren.
- Das Transferpapier kommt mit dieser Maschine unter dem Einfluss der Druckform in Vorwärtsbewegung. Es kann sein, dass es rutscht und die Druckfarbe auf dem Transferpapier verschmiert.



Diese Nachteile werden bei der *Gallus RCS 330-HD* vermieden. Die Farbdosierung ist konstant, das Transferpapier wird über ein Ab- und Aufwickel-System transportiert und die Benetzung ist durch die rheologischen Eigenschaften optimiert.

Die Art und Weise, wie das Transferpapier in Kontakt mit dem Polyestersubstrat kommt und die Temperaturabweichung der Transferplatte beeinflussen die Farbhomogenität. Diese Nachteile werden bei der industriellen Rollen-Transfermaschine vermieden.

In Kapitel 6.2 wird der Einfluss der Transferzeit, Transfertemperatur und der Druckfarben CMYK auf die Farbhomogenität der unter halbindustriellen Parametern hergestellten Proben dargestellt. Im Folgenden wird die Farbhomogenität der unter industriellen Umdruckparametern hergestellten Proben untersucht (Abbildung 105):

Die Proben werden entsprechend der Varianten Var.6 (Farbe), Var.7 (Farbe dann Additiv), Var.8 (Additiv dann Farbe) und Var.9 (Beimischung) vorbereitet und unter industriellen Umdruckparametern (Oberplatte: 210 °C, Unterplatte: 210 °C und Transferzeit: 140 s) beidseitig umgedruckt (Kapitel 4.5.3). Die Standardabweichung  $s$  wird entsprechend der Gl. 30 berechnet und in Abbildung 105 dargestellt.

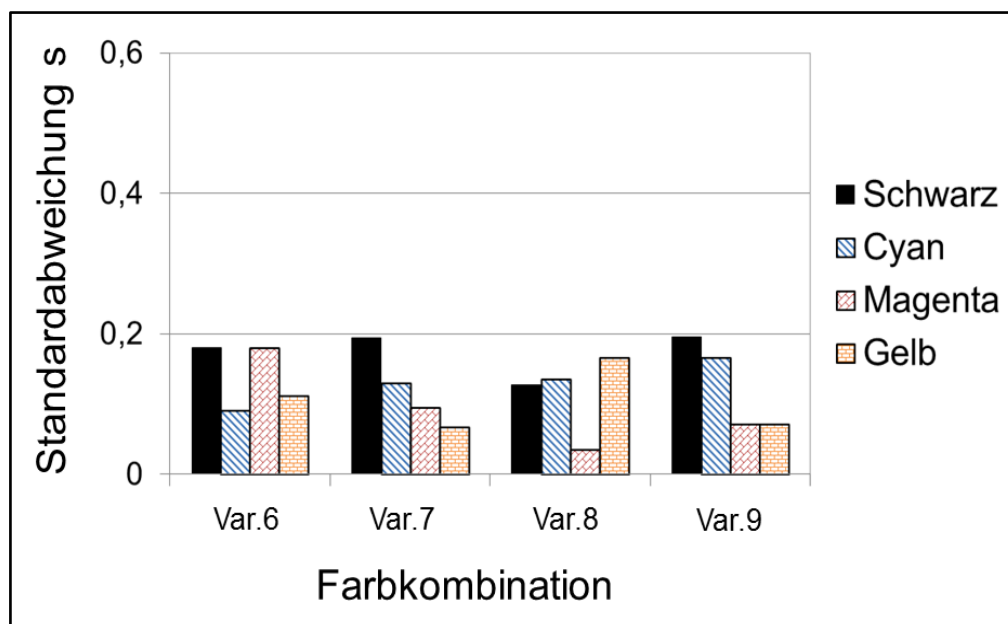


Abbildung 105: Änderung der Standardabweichung mit den Druckfarben und dem Einsatzverfahren der Additive, industrielle Umdruckparameter

Es zeigt sich in Abbildung 105, dass

- die Standardabweichung  $s$  von der Druckfarbe abhängig ist,
- der Einfluss der Additive auf die Standardabweichung von der Druckfarbe und dem Einsatzverfahren der Additive abhängig ist,

- die Standardabweichung keine klare Tendenz im Zusammenhang zum Einsatzverfahren der Additive zeigt.

Die Druckfarben CMYK weisen unterschiedliche Diffusionsverhalten auf, deshalb soll die Standardabweichung theoretisch von einer Druckfarbe zur anderen unterschiedlich sein. Der Einsatz der Additive, gemischt in die Druckfarbe oder als Schicht oberhalb oder unterhalb der Druckfarbe, beeinflusst den Wärmetransport, die Sublimation der Druckfarbe und ihr Diffusionsverhalten. Deshalb soll sich die Farbhomogenität auch je nach Einsatzverfahren der Additive unterscheiden. Die Standardabweichung zeigt aber keine klaren Tendenzen im Zusammenhang zur Druckfarbe und dem Einsatzverfahren der Additive auf. Wie schon in Kapitel 6.2 diskutiert, wird dies auf die Kompatibilität zwischen der Struktur des Polyestersubstrates und der Messblende des Spektralfotometers zurückgeführt.

**Fazit:** Es kann keine Aussage über den Zusammenhang zwischen Farbhomogenität und Druckfarbe sowie Additiven und ihrer Einsatzverfahren getroffen werden. Die Standardabweichung aller Proben bleibt trotzdem unter 0,2.

## 6.4 Messblende des Spektralfotometers

Die Oberfläche eines Textilsubstrates ist rau und reflektiert das einfallende Licht in alle Richtungen (Abbildung 106), deshalb wird bei der Farbmessung von Textilien ein Spektralfotometer mit Kugelgeometrie verwendet. Der Einfluss der Textur des Polyestersubstrates auf die gemessenen Farbwerte wird dadurch vermieden. In Kapitel 6.2 wird vermutet, dass die Größe der Messblende bei der Farbhomogenität eine wichtige Rolle spielen kann. Dies wird im Folgenden untersucht und diskutiert.

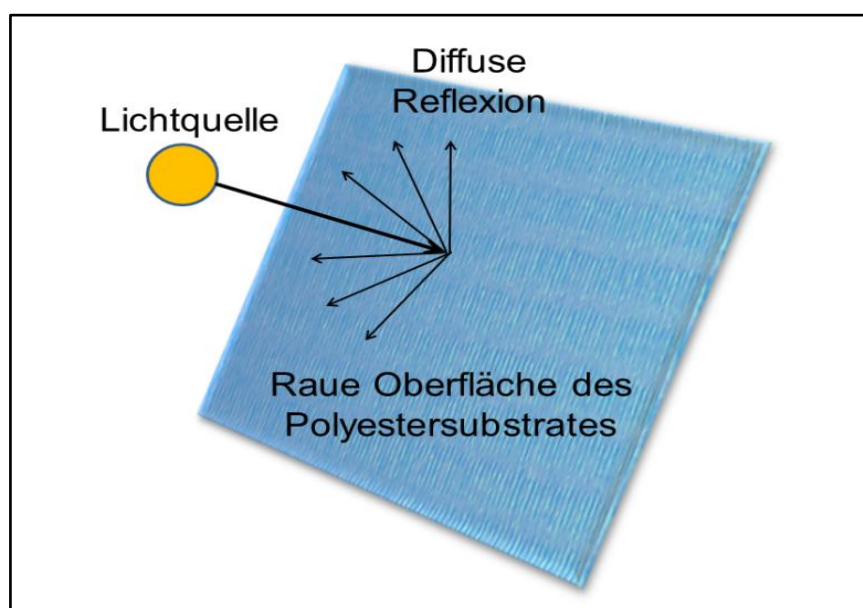


Abbildung 106: Diffuse Reflexion an der rauhen Oberfläche des Textilsubstrates

Wie schon in Kapitel 4.2.5 erwähnt, verfügt das Spektralfotometer *Konica Minolta CM-2600 d* über zwei Messblenden  $\varnothing 11$  mm und  $\varnothing 3$  mm. Üblicherweise werden in der Textilbranche Messblenden mit großen Messflächen verwendet. In dieser Arbeit wird der Einfluss der Messblende auf die gemessenen Farbwerte und die Farbhomogenität untersucht.

Die Proben werden mit den Druckfarben CMYK (unter 30 s, 40 s, 50 s und 215 °C) bedruckt. Die Farbwerte werden an den Messpositionen P1, P2, P3, P4 mit den Messblenden  $\varnothing 11$  mm und  $\varnothing 3$  mm gemessen. Von diesen Farbwerten  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  werden die Mittelwerte von  $\overline{L^*}$ ,  $\overline{a^*}$ ,  $\overline{b^*}$  bei  $\varnothing 3$  mm und  $\varnothing 11$  mm ermittelt. Der Farbabstand  $\Delta E_{ab(\varnothing 11; \varnothing 3)}^*$  wird berechnet und als Maß für die Abweichung der Farbmessung genommen:

$$\Delta E_{ab(11\text{mm}; 3\text{mm})}^* = \sqrt{(\overline{L_1^*} - \overline{L_2^*})^2 + (\overline{a_1^*} - \overline{a_2^*})^2 + (\overline{b_1^*} - \overline{b_2^*})^2} \quad \text{Gl. 30}$$

mit:  $\overline{L_1^*}$ ,  $\overline{a_1^*}$ ,  $\overline{b_1^*}$ : Mittlere Farbwerte gemessen mit  $\varnothing 11$  mm Messblende  
 $\overline{L_2^*}$ ,  $\overline{a_2^*}$ ,  $\overline{b_2^*}$ : Mittlere Farbwerte gemessen mit  $\varnothing 3$  mm Messblende

Der Farbabstand  $\Delta E_{ab(11\text{mm}; 3\text{mm})}^*$  im Zusammenhang mit der Transferzeit und der Druckfarbe in CMYK wird in Abbildung 107 dargestellt.

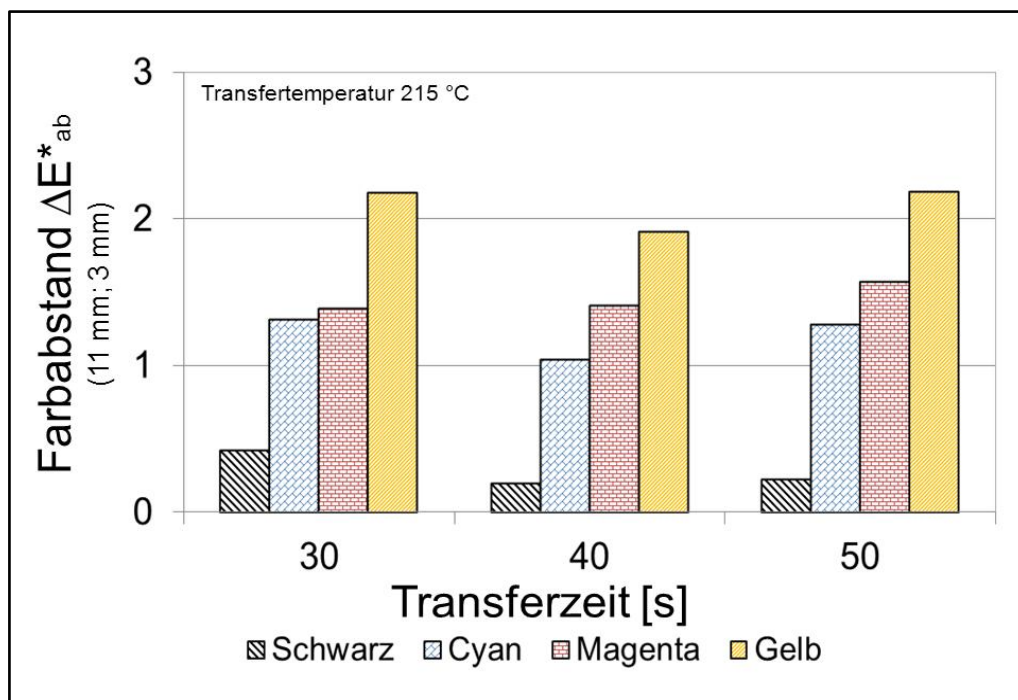


Abbildung 107: Einfluss der Messblende des Spektralfotometers  $\varnothing 11$  mm bzw.  $\varnothing 3$  mm auf die Farbwerte  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , ausgedrückt als  $\Delta E_{ab(11\text{mm}; 3\text{mm})}^*$

Die Ergebnisse werden wie folgt zusammengefasst:

- Der Farbabstand  $\Delta E_{ab(11mm; 3mm)}^*$  ist sehr groß.
- Der Farbabstand  $\Delta E_{ab(11mm; 3mm)}^*$  ist von der Druckfarbe abhängig und steigt in der Reihenfolge: Schwarz, Cyan, Magenta, Gelb.
- Der Farbabstand  $\Delta E_{ab(11mm; 3mm)}^*$  bleibt mit der Transferzeit fast konstant.
- Der Farbabstand  $\Delta E_{ab(11mm; 3mm)}^*$  ist positiv. Die gemessenen Farbwerte bei der Messblende  $\varnothing 11$  mm sind größer und steigen, je heller die Druckfarbe ist.

Dies kann wie folgt interpretiert werden: Die Menge des reflektierten Lichtes steigt mit der Messfläche. Von einem schwarzen Substrat wird im Vergleich zum gelben Substrat weniger Licht reflektiert, deshalb ist der Farbabstand  $\Delta E_{ab(11mm; 3mm)}^*$  kleiner.

Die Standardabweichungen  $s$  der Messwerte, die mit den Messblenden  $\varnothing 11$  mm und  $\varnothing 3$  mm gemessen werden, werden ermittelt und als Maß für die Farbhomogenität genommen. Die Ergebnisse werden in Abbildung 108 dargestellt.

Abbildung 108 zeigt, dass sich die Standardabweichung  $s$  bei  $\varnothing 3$  mm und  $\varnothing 11$  mm mit der Transferzeit und Druckfarbe CMYK unterscheidet. Es ergibt sich kein klares Bild. Die Standardabweichung bei der Messblende  $\varnothing 11$  mm ist manchmal kleiner und manchmal größer als bei der Messblende  $\varnothing 3$  mm, bleibt aber in beiden Fällen unter 0,2.

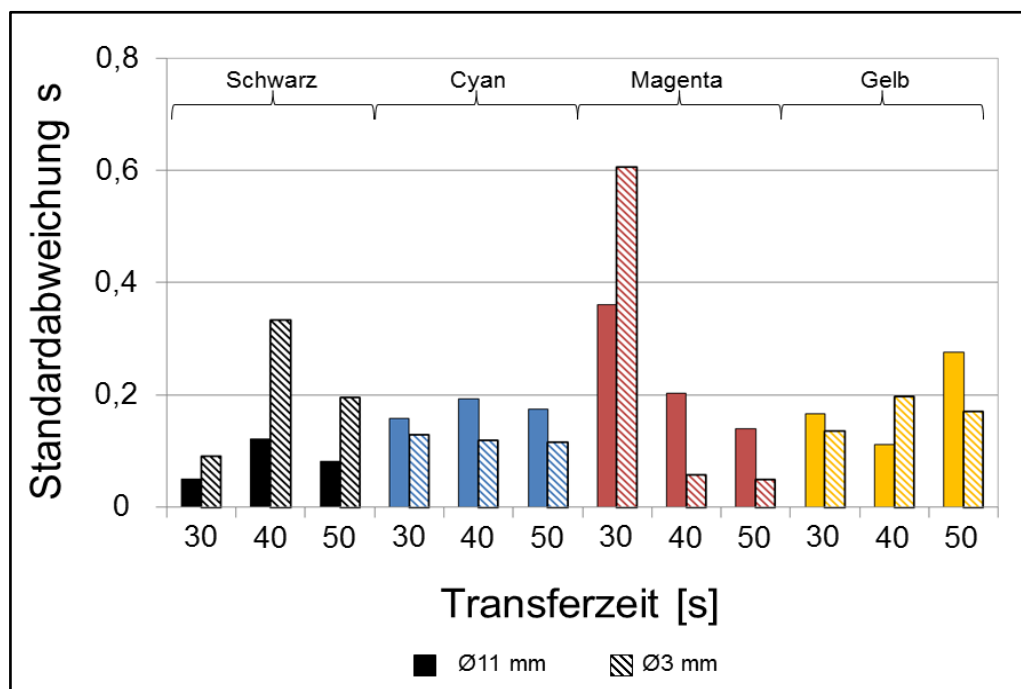


Abbildung 108: Standardabweichung der Messwerte bei Messblenden  $\varnothing 11$  mm und  $\varnothing 3$  mm



**Fazit:** Obwohl mit unterschiedlichen Messblenden verschiedene Farbwerte gemessen werden, ändert sich die Farbhomogenität nicht. Die Farbhomogenität ist offensichtlich nicht nur von der Verteilung der Farbe im Polyestersubstrat und der Textur abhängig, sondern auch von der Kompatibilität des Systems Messblende-Textur.

## 6.5 Messverfahren

Diese Arbeit behandelt Sublimationsfarbmittel, welche temperaturempfindlich sind. Im Belichtungsgerät *SUNTEST XLS+* herrscht eine Kammertemperatur von 45-50 °C (bei Schwarz-Standard-Temperatur von 100 °C). Diese kann zur Sublimation von Teilen der Druckfarben führen und die Messungen verfälschen. Dies wird durch den Vergleich des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  nach Verfahren-1 und Verfahren-2 untersucht (siehe Abbildung 109).

- Verfahren-1: Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  wird durch Betrachtung der Farbwerte  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  der belichteten und der abgedeckten Flächen der Probe nach der Belichtung ermittelt.
- Verfahren-2: Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  wird durch Betrachtung der Farbwerte  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  der Probe vor der Belichtung und nach der Belichtung ermittelt.

Die Proben werden mit den Druckfarben CMYK unter (30 s, 210 °C) bedruckt. Die Belichtung folgt im *SUNTEST XLS+* unter Tageslicht über 120 h. Die Messung der Farbwerte erfolgt mit der Messblende  $\varnothing 11$  mm.

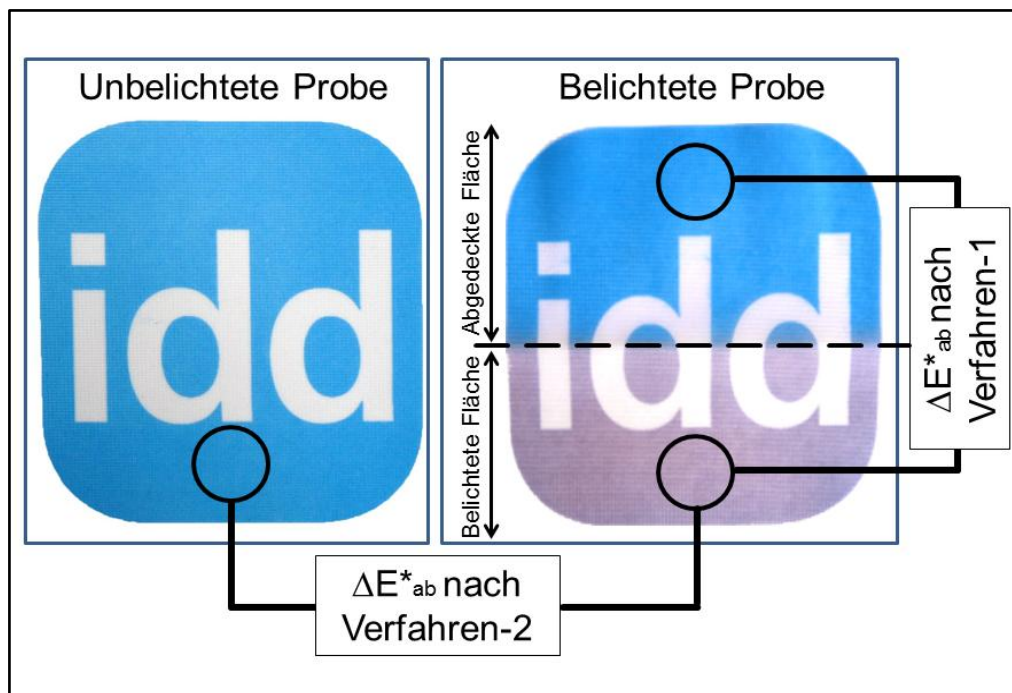


Abbildung 109: Darstellung des Messprinzips der Verfahren-1 und Verfahren-2

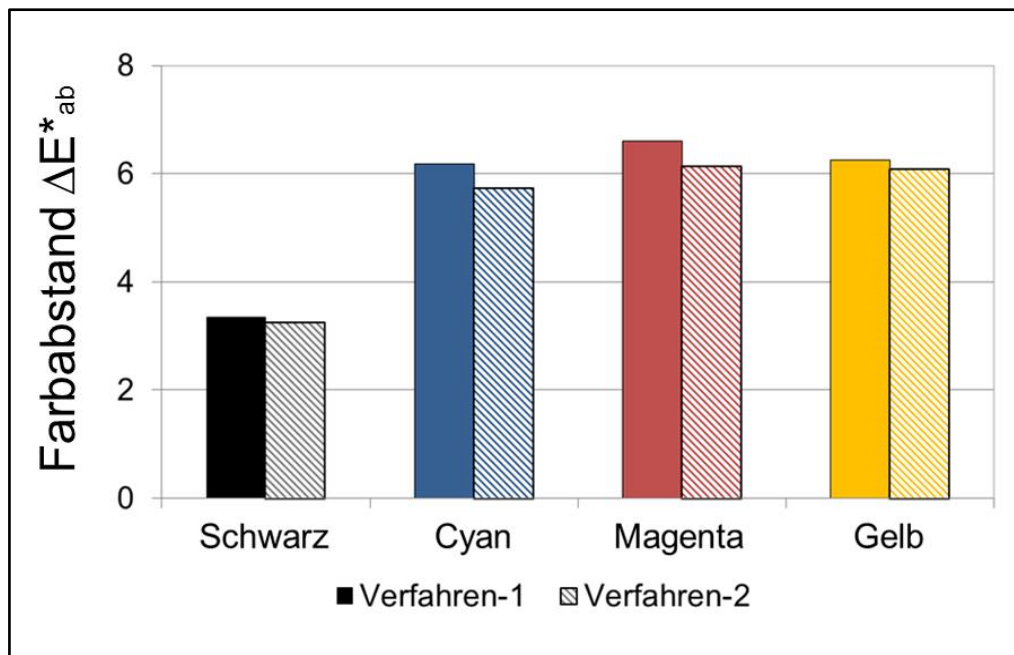


Abbildung 110: Ermittlung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  der Proben nach Verfahren-1 und Verfahren-2, 120 h hinter Fensterglas

Abbildung 110 zeigt, dass der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  nach Verfahren-1 dem Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  nach Verfahren-2 ähnelt. Der Unterschied ist sehr gering (0,1 bei Schwarz; 0,44 bei Cyan; 0,46 bei Magenta und 0,17 bei Gelb).

**Fazit:** Unter den Parametern der Untersuchung unterliegen die Druckfarben offensichtlich keinen Änderungen. Verfahren-1 und Verfahren-2 sind unter den untersuchten Bedingungen vergleichbar.

## 6.6 Transferpapier verschiedener Hersteller

Wie in Kapitel 4.4 festgestellt, beeinflusst das Transferpapier den Wärmetransport. Mit abnehmendem Flächengewicht nimmt die transferierte Farbmenge zu und die Farbmoleküle diffundieren tiefer in das Polyestermaterial. Die Lichtechtheit steigt. Diese Untersuchung wurde mit unterschiedlichen Transferpapieren eines Herstellers durchgeführt. Diese haben den gleichen chemischen Aufbau und unterscheiden sich nur im Flächengewicht.

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Transferpapieren verschiedener Hersteller auf die Lichtechtheit einer Druckfarbe in CMYK untersucht.

Die Druckfarbe Farbe-10 wird mit dem Inkjet-Drucker *Epson Stylus SX 218* auf zwei Transferpapiere verschiedener Hersteller mit ähnlichem Flächengewicht (Papier-2: 95 g/m<sup>2</sup> und Papier-5: 100 g/m<sup>2</sup>) aufgetragen. Nach der Trocknung werden die Druckfarben in CMYK (unter 210 °C, 45 s) auf gleiches Polyestersubstrat umgedruckt.

Die Proben werden unter den gleichen Belichtungsbedingungen mit *SUNTEST XLS+* über 60 h belichtet. Der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  wird in Abbildung 111 dargestellt.

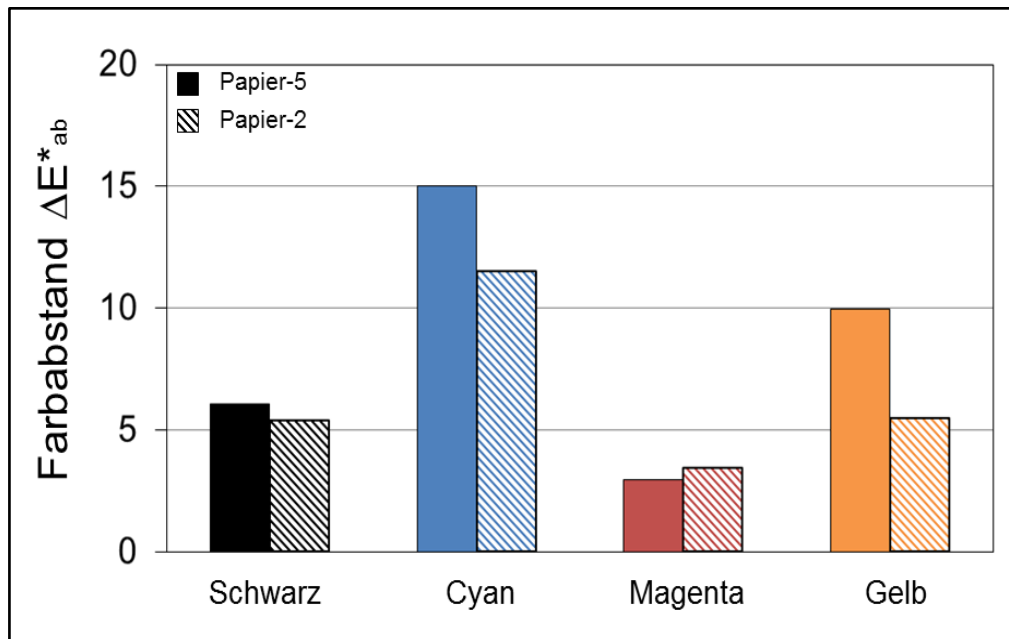


Abbildung 111: Änderung des Farbabstands  $\Delta E^*_{ab}$  mit Transferpapier, Papier-2: 95 g/m<sup>2</sup> und Papier-5: 100 g/m<sup>2</sup>, Druckfarbe: Farbe-10 in CMYK, Belichtungszeit: 60 h, Umdruckparameter 210 °C, 45 s

Es zeigt sich in Abbildung 111, dass,

- der Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  vom Transferpapier abhängig ist,
- der Einfluss des Transferpapiers von der Druckfarbe abhängig ist,
- das Transferpapier bei Schwarz und Magenta fast keinen Einfluss auf den Farbabstand  $\Delta E^*_{ab}$  hat, während bei Cyan und Gelb ein anderes Bild gezeigt wird.

Dies kann wie folgt interpretiert werden: Das Transferpapier wird mit einer speziellen Schicht beschichtet. Diese verhindert, dass die Druckfarben in das Transferpapier eindringen. Papier-1 und Papier-5 unterscheiden sich in der Beschichtung. Die Druckfarben werden unterschiedlich aufgenommen und beim Umdruck unterschiedlich freigelassen. Dies beeinflusst die transferierte Farbmenge und das Diffusionsverhalten der Farbmoleküle im Polyestermaterial und somit die Lichtechtheit.

Der chemische Aufbau von Transferpapier (Sorte der Fasern, Füllstoff, Beschichtung etc.) ist unterschiedlich, dies beeinflusst den Wärmetransport. Die Sublimation der Farbmoleküle sowie die Diffusion im Polyestermaterial werden bei reduzierter Wärmeenergie gehemmt. Die Lichtechtheit wird schlechter.

**Fazit:** Transferpapiere verschiedener Hersteller können die Farbaufnahme der Druckfarbe im Druckprozess, die Freilassung der Farbmoleküle beim Umdrucken sowie den Wärmetransport über das Transferpapier beeinflussen. Es kann sein, dass

eine Druckfarbe mit einem Transferpapier eine gute und mit einem anderen eine schlechte Lichtechtheit aufweist, obwohl beide das gleiche Flächengewicht haben.

### **Schlussfolgerung der Diskussion**

Die Farbhomogenität eines bedruckten Polyestersubstrates hängt von der Textur des Substrates, den Druckfarben CMYK, den Umdruckparametern, der Anwesenheit von Additiven und ihren Einsatzverfahren, der Kompatibilität der Messeinrichtung und der Textur des Polyestersubstrates ab. Die Standardabweichung aller Proben bleibt unter 0,2.

Bei der Auswertung der Lichtechtheit spielt es keine Rolle, ob der Farbabstand einer belichteten und einer abgedeckten Flächen nach der Belichtung oder einer Fläche vor und nach der Belichtung gemessen wird.

Die Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates hängt vom Transferpapier ab. Es kann sein, dass eine Druckfarbe mit einem Transferpapier gute Lichtechtheit aufweist, während mit anderem die Lichtechtheit schlechter wird.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Der Thermo-Sublimationstransferdruck verfügt über zwei wichtige Merkmale: Einerseits handelt es sich bei diesem Verfahren um ein trockenes Herstellungsverfahren, welches aufgrund der strengen Umweltgesetze gewünscht wird; desweiteren ermöglicht dieses Verfahren einen beidseitigen Druck, der bei anderen Verfahren (Sieb- und Inkjet-Druck) sehr schwierig zu realisieren ist. Andererseits verblassen die mit Druckfarben bedruckten Polyestersubstrate sehr schnell (fehlende Lichtechtheit), was die Anwendung dieses Verfahrens in vielen Bereichen undenkbar macht.

In dieser Arbeit werden Maßnahmen zur Erhöhung der Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates untersucht, ohne dass die Gebrauchseigenschaften (Waschechtheit, Abriebfestigkeit, etc.) und technischen Eigenschaften (Bruchkraft, Dehnung, Steifigkeit, etc.) beeinträchtigt werden. Das Polyestersubstrat kann mit Tief- oder Inkjet-Druck gedruckt werden.

Der Einfluss der Druck- und Transferdruckparameter auf die Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates wird untersucht. Die Lichtechtheit wird besser, je mehr Druckfarben auf das Polyestersubstrat transferiert werden und je tiefer diese im Polyestermaterial diffundieren. Dies ist durch Erhöhung der auf dem Transferpapier gedruckten Farbmenge, durch Erhöhung der Transfertemperatur und durch Verlängerung der Transferzeit realisierbar. Eine weitere Möglichkeit ist es, die Farbpigmente feiner zu mahlen. Feinere Farbpigmente benötigen zur Sublimation weniger Zeit, dies erhöht die transferierte Farbmenge. Beim Thermo-Sublimationstransferdruck kommt die Temperatur nahe an den Kristallschmelzbereich, deshalb ändern sich die technischen Eigenschaften des Polyestersubstrates. Die Bruchkraft steigt mit der Transfertemperatur und der Transferzeit, während die Dehnung sinkt. Diese Umdruckparameter sind im Fall von technischen Textilien sorgfältig zu wählen.

Flächengewicht des Transferpapiers, Druckverfahren, Druckfarben sowie ihre Zusammensetzung können den Wärmetransport und somit die Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates beeinflussen. Dies kann durch Änderung der Transfer-temperatur oder Transferzeit vermieden werden.

Als Maßnahme zur Erhöhung der Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates werden spezielle Additive verwendet. Diese Additive absorbieren die schädlichen UV-Strahlen oder hemmen die Fotoabbau-Reaktionen. Der Effektivität dieser Additive ist vom Additiv, der Additiv-Konzentration, dem Einsatzverfahren und dessen Bedingungen abhängig. Während bei der Vor- und Nachbehandlung alle wasser-basierenden Additive in Frage kommen, sollen bei der Beimischung und der Ausrüstung des Transferpapiers die Additive unter den Transferbedingungen

sublimierbar sein. Der Auftrag der Additive auf das Polyestersubstrat erfolgt bei der Vor- und Nachbehandlung mit einem Imprägnierungs-, Druck- oder Beschichtungsverfahren. Bei der Vorbehandlung wird die Energie des Transferprozesses zur Fixierung der Additive verwendet. Dies erfolgt bei der Nachbehandlung in einem separaten Fixierungsschritt. Ein Teil der Druckfarben sublimiert bei der Nachbehandlung zurück, dennoch wird die Lichteinheit besser.

Alternativ zur nassen Vor- und Nachbehandlung werden die Additive auf das Transferpapier aufgetragen und vor oder nach dem Transferdruck auf das Polyestersubstrat transferiert. Die Effektivität der Additive ist größer, wenn diese nach dem Transferdruck transferiert werden. Eine weitere Verbesserung wird mit einer Steigerung der Additiv-Konzentration erreicht. Bei diesem Verfahren erfolgt der Auftrag der Druckfarben und der Additive in separaten Schritten. Deshalb werden in dieser Arbeit die Druck-Möglichkeiten *Additiv dann Farbe*, *Farbe dann Additiv* und *Beimischung* untersucht. Wenn die Additive auf dem Transferpapier unter der Druckfarbe aufgetragen werden, verleihen sie dem Polyestersubstrat den besten Schutz. Der Unterschied zwischen allen Varianten ist nicht so groß.

Die Farbwerte der Druckfarben sind von den Transferparametern (Transferzeit und Transfertemperatur) abhängig. Sie unterliegen nicht nur Änderungen in der relativen Helligkeit sondern auch in der Chroma und dem Buntton. Das Farbgamut wird durch Erhöhung der Transfertemperatur oder Verlängerung der Transferzeit nicht nur größer sondern auch im Farbraum verschoben. Das bedeutet, dass die Erhöhung der Transfertemperatur oder die Verlängerung der Transferzeit das Drucken von Farben ermöglicht, die unter anderen Transferbedingungen nicht realisierbar sind.

Die Lichteinheit der Druckfarben beim Inkjet-Druck ist von den Druckparametern (Tröpfchengröße, Tintenbeschränkung, Auflösung, Anzahl der Pässe, Druckrichtung etc.) abhängig. In dieser Arbeit wird festgestellt, dass die Lichteinheit mit der *Tröpfchengröße* und der *maximalen Tintenbeschränkung* steigt. Je größer die Tröpfchen sind und je höher die Tintenbeschränkung ist, desto mehr Druckfarbe wird auf das Transferpapier aufgetragen. Dies begünstigt den Farbtransfer und die Farbdiffusion. Die Ergebnisse entsprechen den Ergebnissen des Tiefdruckverfahrens. Die Erhöhung der Lichteinheit durch solche Einstellungen verschlechtert allerdings die Druckqualität.

In dieser Arbeit werden die Maßnahmen zur Erhöhung der Lichteinheit nicht nur im Labor getestet, sondern es wird auch der Technologietransfer in die Praxis geprüft. Die Lichteinheit der Original-Druckfarben steigt bei den industriellen Umdruckparametern, während der Effektivität der geprüften Maßnahmen zur Erhöhung der Lichteinheit sinkt. Dies liegt daran, dass der Industriepartner eine längere Transferzeit mit beidseitiger Energiezufuhr nutzt. Die Verbesserung der Lichteinheit durch

die untersuchten Maßnahmen hängt von der Druckfarbe (CMYK) ab und liegt in einer Größenordnung von 50-70 %.

Es kann keine Aussage über den Zusammenhang zwischen Farbhomogenität und Transferzeit sowie Transfertemperatur oder Einsatzverfahren der Additive getroffen werden. Dies wird auf die Kompatibilität der Messblende und Textur des Polyester-substrates zurückgeführt. Die Messblende soll die Textur repräsentativ erfassen. Die Größe der Messblende beeinflusst die gemessenen Farbwerte: Je größer die Messblende ist, desto mehr Licht wird von der Oberfläche reflektiert und die Farbwerte werden größer. Die Auswertung der Lichtechtheit der Proben ist von dem eingesetzten Messverfahren (Verfahren-1 und Verfahren-2) unabhängig. Dies gilt aber nur, wenn die Druckfarben unter den Belichtungsparametern thermisch stabil bleiben.

Zur Erhöhung der Lichtechtheit wurden in dieser Arbeit die Maßnahmen Optimierung der Druck- und Transferdruckparameter sowie Anwendung von speziellen Additiven untersucht. Eine weitere Möglichkeit ist die chemische Modifizierung von Farbmolekülen. Allerdings ist der Aufwand, mit dieser Variante das Niveau der bereits untersuchten Maßnahmen zu erreichen, sehr hoch und risikoreich. Dennoch bleibt diese Variante aus wissenschaftlicher Sicht sehr interessant.

Die Druck- und Umdruckparameter sowie die Einsatzprozesse von Additiven wurden einzeln untersucht. Die Kombination sowie Optimierung aller Parameter bietet weiters Potenzial zur Verbesserung der Lichtechtheit.

In dieser Arbeit wurde festgestellt, dass sich das Farbgamut eines Farbsystems mit Druck- und Umdruckparametern sowie mit dem Transferpapier verändert. Die Erstellung eines Modells, welches eine Vorhersage über das Spektrum der Farbe im Zusammenhang mit solchen Parametern ermöglicht, wird als hochinteressant eingeschätzt.

Der Autor hat die Ergebnisse dieser Arbeit auf zwei Fachkonferenzen präsentiert:

I. Afara, P. Urban, E. Dörsam, Improving the Light fastness of sublimation transfer printed polyester substrate, 38<sup>th</sup> International Research Conference of Iarigai, Budapest 2011

I. Afara, A. Grumbach, E. Dörsam, Einfluss der Eigenschaften des Transferpapiers auf die Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates, 13. Chemnitzer Textiltechnik-Tagung, Chemnitz 2012

Weiterhin sind drei Patentanmeldungen in Bearbeitung.





## 8 Literaturverzeichnis

- [1] I. Afara, Improving the Light fastness of sublimation transfer printed polyester substrat, 38<sup>th</sup> International Research Conference of Iarigai, Budapest 2011
- [2] L. Miles, Textile printing, Society of Dyers and colourists, Bradford 1993
- [3] M. Hubeld, Laborpraxis:Trennungsmethoden-Band 3, Aprentas, Basel 1996
- [4] R. Pitka, Physik: Der Grundkurs, Harri Deutsch, Frankfurt 2009
- [5] E. Hering, Physik für Ingenieure, Springer, Heidelberg 2007
- [6] K. Hunger, Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Application, Wiley, Weinheim 2003
- [7] P. Gregory, High-Technology Applications of Organic Colorants, Plenum Press, New York 1991
- [8] H. Kipphan, Handbuch der Printmedien, Springer, Heidelberg 2000
- [9] R. Malachowski, Pigment Printing Handbook, AATCC, 1995
- [10] K. Simon, Farbe im Digitalen Publizieren, Springer, Heidelberg 2008
- [11] W. Baumann, Druckereicheimikalien, Springer, Heidelberg 1999
- [12] J. Böhringer, Kompendium der Mediengestaltung für digital und printmedien, Springer, Heidelberg 2008
- [13] A. Frick, DCS-Prüfung in der Anwendungen, Carl Hanser, München 2006
- [14] F. Fourne, Synthetic Fiber, Carl Hanser, München 1999
- [15] E. Dörsam, Farbwiedergabe in Medien, Vorlesungsskript Technische Universität Darmstadt, Darmstadt 2011
- [16] I. Afara, Verfahren und Maßnahmen zur Verbesserung der Lichtechtheit im Textildruck (Masterarbeit), Darmstadt 2008
- [17] W. Schneider, Chemical Finishing of Textiles, Woodhead, Cambridge 2004
- [18] A. Horrocks, Handbook of Technical Textiles, Woodhead, Cambridge 2004
- [19] H. Freeman, Colorant for non-textile Applications, Elsevier, Amsterdam 2000
- [20] H. Giles, Anomalous Light Fastness in Disperse-Dyed Systems and its Significance in Study of Fading Mechanism, Textile Research Journal, 1968
- [21] Atlas-mts, Weathering Testing Guide book (Siminarskript), 2010
- [22] K. Lacass, Textile Chemicals Environmental Data and Facts, Springer, Heidelberg 2004
- [23] H. Freeman, Studies Towards lightfast Automotive Dyes for Polyester, JTATM, 2004
- [24] K. Nasssau, Color For Science, Art and Technology, Elsevier, Amsterdam 1994
- [25] Niir Board of Consultants& Engeneers, The Complete Book on Natural Dyes & Pigments, Asia Pacific Press, New Delhi 2005
- [26] A. Kumar, Textile Preparation and Dyeing, Science Publishers, New Hampshire 2006

- [27] H. Freeman, Photolytic Behaviour of some Populer Disperse Dyes on Olyester and Nylon Substrates, Textile Research Journal, 1978
- [28] A. Imaizumi, Effect of Substrates on Action Spectra of Fading of a Selected Disperse Dyestuff Under Light Radiation, Textile Research Journal, 2006
- [29] S. Reutsch, UV-Stabilisation of PET Fibers, Textile Research Journal, 1996
- [30] H. Freeman, Irradiation of C.I.Disperse Yellow 23 und Disperse Orange 29 in an Ester environment, Textile Research Journal, 1994
- [31] Textilien – Farbechtheitsprüfung – Teil B 02: Farbechtheit gegen künstliches Licht, DIN EN ISO 105-B02, Deutsches Institut für Normung e.V, 2011
- [32] Textilien – Farbechtheitsprüfung – Teil B 02: Farbechtheit gegen Licht: Tageslicht, DIN EN ISO 105-B01, Deutsches Institut für Normung e.V, 2011
- [33] R. Reumann, Prüfverfahren in der Textil- und Bekleidungstechnik, Springer, Heidelberg 2000
- [34] G. Ehrenstein, Beständigkeit von Kunststoffen, Carl Hanser, München 2007
- [35] U. Schulz, Kurzzeitbewitterung, Vincentz Network, Hanover 2007
- [36] G. Egerton, Action of Light on Dyes in Polymer Material, British Polymer Journal, 1971
- [37] S. Suga, New Accelerated Light Fastness Test with Super High Irradiance Using a Xenon Arc Lamp, American Society for Testing and Materials (ASTM), 1994
- [38] C. Derl, Characterization of Weathering and Radiation Susceptibility, ASM International, 2003
- [39] D. Ketola, Durability 2000: Accelerated and Outdoor Weathering Testing, American Society for Testing and Materials (ASTM), West Conshohocken 2000
- [40] U. Schulz, Accelerated Testing, Vincentz Network, Hanover 2009
- [41] R. Ryntz, Plastics and Coatings, Carl Hanser, München 2001
- [42] W. Fung, Textiles in Automotive Engineering, Woodhead, Cambridge 2001
- [43] W. Fungh, Coated and Laminated Textiles, Woodhead, Cambridge 2000
- [44] [www.dispersion-pigment.basf.com](http://www.dispersion-pigment.basf.com)
- [45] H. Maradiya, Studies of Novel Monomeric and Polymeric Azo Disperse Dyes, Journal of Applied Polymer Science, Wiley, 2002
- [46] H. Zollinger, Color Chemistry, Helvetica Chimica Acta, Zürich 2003
- [47] P. Cheremisinoff, Handbook of Air Pollution Prevention and Control, Elsevier, Woburn 2002
- [48] R. Christie, Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2001
- [49] J. Brander, Surface Application of Paper chemicals, Chapman and Hall, London 1997
- [50] N. Hammer, Mediendesign für Studium und Beruf, Springer, Heidelberg 2008
- [51] R. Leach, The Printing Ink Manual, Springer, Heidelberg 2007
- [52] Niir Board of Consultants & Engineers, Hand Book of Printing Technologie, Asia Pacific Press, New Delhi 2011

- [53] S. Allen, Fundamental of Polymer Degration and Stabilisation, Elsevier, Cambridge 1992
- [54] K. Schläpfer, Farbmatrik in der grafischen Industrie, UGRA, Gallen 2002
- [55] S. Berns, Principles of Color Technology, Wiley, Weinheim 2000
- [56] A. Koschan, Digital Color Image Processing, Wiley, New Jersey 2008
- [57] H. Che Lee, Introduction to Color Imaging Science, Cambridge University Press, Cambridge 2009
- [58] A. Sule, Computer Colour Analysis: Textile Applications, New Age International Publishers, New Delhi 1997
- [59] S. Westand, Computational Colour Science Using Matlab, Wiley, West Sussex 2004
- [60] A. Klein, Farbenphysik für industriellen Anwendungen, Springer, Heidelberg 2004
- [61] Burkinshaw, Chemical Principles of Synthetic Fiber Dyeing, Chapman and Hall, Glasgow 1995
- [62] J. Bell, Dye Concentration Profiles Within Single Nylon Filaments, Textile Research Journal, 1967
- [63] S. Thomas, Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics, Wiley, New Jersey 2011
- [64] W. Michaelie, Technologie der Kunststoffe, Carl Hanser, München 2008
- [65] L. He, Studies involving reactive dyes containing a benzophenone ultraviolet absorber, Coloration Technology, 2010
- [66] I. Afara, Einfluss der Eigenschaften des Transferpapiers auf die Lichtechtheit eines bedruckten Polyestersubstrates, 13. Chemnitzer Textiltechnik-Tagung, Chemnitz 2012
- [67] W. Buckley, Polymer Enhancement of Technical Textiles, Rapra Technology, Shrewsbury 2003
- [68] B. Wulfhorst, Textile Technology, Carl Hanser, München 2006
- [69] E. Dörsam, Einführung Drucktechnologie (Vorlesungsskript), Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren (IDD), Darmstadt 2011
- [70] Kraftfahrt-Bundesamt, Pressemitteilung Nr.1/2012
- [71] Verband der Automobilindustrie (VDA), Gesamtjahr 2011 mit neuen Rekordmarken bei Export und Produktion, 2012
- [72] U. Gerhardt, Technik des Flexodrucks, Rek und Thomas AG, Gallen 2006
- [73] H. Ujiie, Digital Printing of Textiles, Woodhead, Cambridge 2006
- [74] F. Fourne, Synthetic fibers: Machines and Equipment, Manufacture, Properties, Carl Hanser, München 1999
- [75] M. Carr, Chemistry of Textiles Industry, Chapman und Hall, Cambridge 1995
- [76] K. Pawlowski, Untersuchungen zur Bestimmung der Farbdichte druckfrischer Offsetfarben mit einem Druckinspektionssystem, Sierke Verlag, Göttingen 2012

- [77] Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Rauheit nach Bendtsen, DIN 53108, Deutsches Institut für Normung e.V, 2011
- [78] Prüfung von Papier und Pappe – Bestimmung der Luftdurchlässigkeit- Teil 1: Mittlere Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen, DIN 53120-1, Deutsches Institut für Normung e.V, 1998
- [79] Papier und Pappe - Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens – Cobb-Verfahren, DIN EN 20535, Deutsches Institut für Normung e.V, 1994
- [80] P. Böckh, Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis, Springer, Heidelberg 2009
- [81] Ergosoft rip Solutions, [www.ergosoft.ch](http://www.ergosoft.ch), 15.01.2012
- [82] R. Marke, Praxis der Wärmeübertragung, Carl Hanser, München 2007
- [83] H. Baehr, Wärme- und Stoffübertragung, Springer, Heidelberg 2010
- [84] E. Doaring, Grundlagen der Technischen Thermodynamik, Vieweg und Teubner, Wiesbaden 2008
- [85] H. Freeman, Method for Producing Lightfast Disperse Dyestuffs Containing a Build-in Photostabilizer Compound, US Patent 4 902 787, 1990
- [86] M. Jöllenbeck, Aqueous Dispersion of Sparingly Soluble UV Absorbers, US 5 498 345, 1996
- [87] G. Reinert, Process for Improving the Photochemical Stability of Dyeing on Polyester Fiber Materials, US 4 831 068, 1989
- [88] T. Cooke, UV Light Absorber Composition and Method of Improving the Light Fastness of Dyed Textiles, US 6 391 065 B1, 2002
- [89] D. Reinehr, Dimere Benzotriazole als UV-Absorber, EP 0669 330 B1, 1998
- [90] K. Lee, Lightfast Colarant and Lightfast Ink Including the Same, US 7 125 443 B2, 2006
- [91] Laser Flash Technik im weitesten Temperaturbereich, [www.netzsch-thermal-analysis.com](http://www.netzsch-thermal-analysis.com), 10.02.2012
- [92] Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau, [www.iwm.rwth-aachen.de](http://www.iwm.rwth-aachen.de), Laser Flash, Netzsch, LFA 427/3/D, 10.02.2012
- [93] Densitometrie: Verfahren, Kontrollelemente Messgeräte Software, [www.Techkon.com](http://www.Techkon.com), 11.02.2012
- [94] W. Michaeli, Einführung in die Kunststoffbearbeitung, Carl Hanser, München 2006
- [95] W. Grellmann, Kunststoff Prüfung, Carl Hanser, München 2005
- [96] M. Richard, The Synthese and Examination of Azo Dyes Derived from Novel Couplers, PhD Thesis, University of Leeds, 1982
- [97] H. Maradiya, Disperse Dyes Based on 2-Aminothiazole Derivatives fpr Polyester, Bull. Chem. Technol. Macedonia, 2002

- 
- [98] H. Bhatti, Synthese and Fastness Properties of Styryl and Azo Disperse Dyes Derived from 6-nitro Substituted 3-Aryl-2-Methyl-4(3H)-Quinazolinone, Coloration Technology, 2004
- [99] M. Metwally, Synthese of New 5-Thiaazolyl Azo-disperse Dyes for Dyeing Polyester Fabrics, Dyes and Pigments, 2004
- [100] K. Xie, Synthese, Properties, and Application of Cationic Reaktive Disperse Dyes Containing Quaternary Group, Journal of Dispersion Science and Technology, 2008
- [101] S. Kim, Relation Between Chemical Structure of Yellow Disperse Dyes an their Light Fastness, Fibers and Polymers, 2001
- [102] H. Bargel, Werkstoffkunde, Springer, Heidelberg 2008